



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

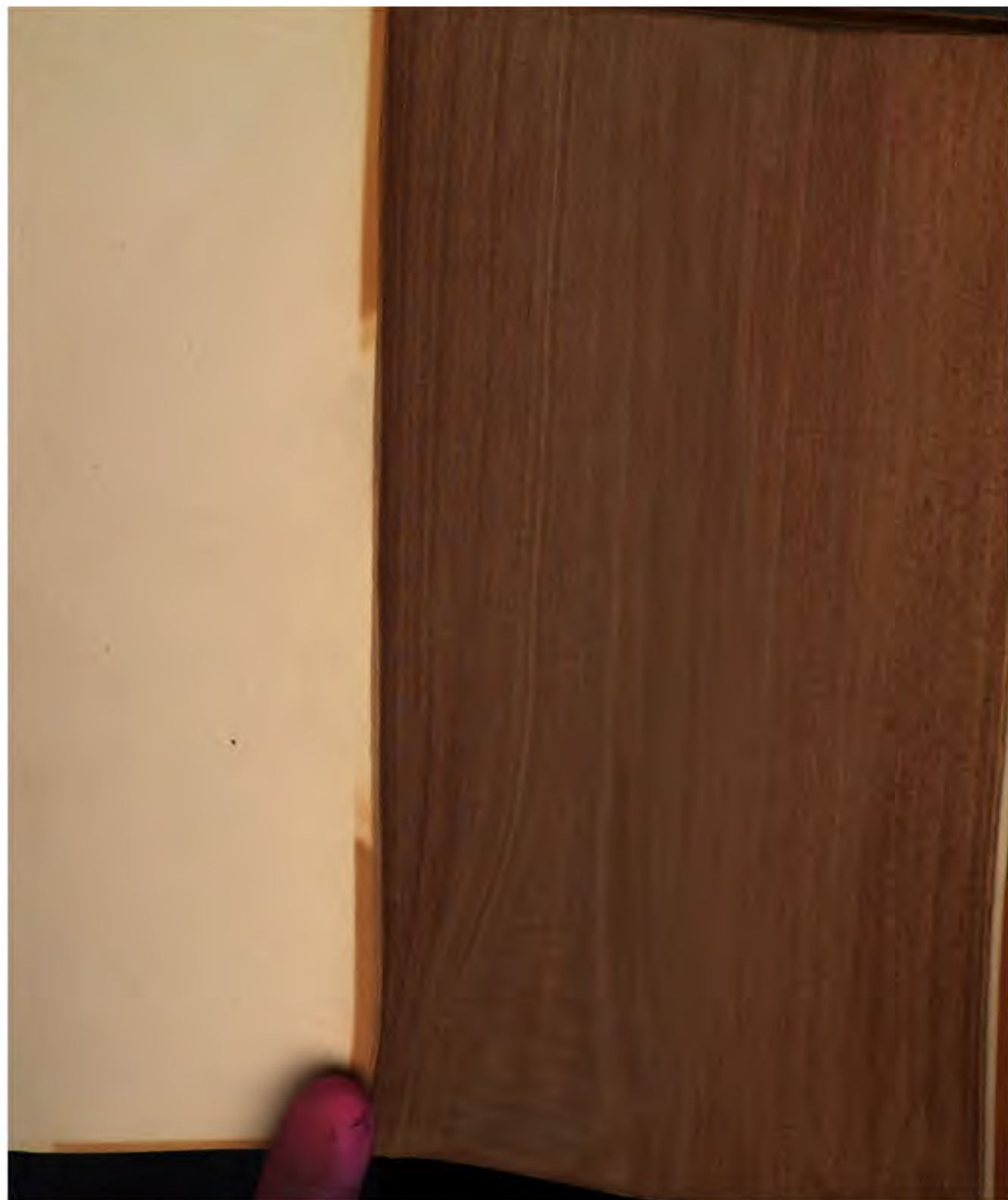
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

Per. 1933 e. 429

chem Pet 38

PER 1933 e. 429





FOR

BY

THE

CHE

OF

AND

OTTO

AND

THE

OF

AND

THE

THE

THE

THE

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

ERSTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

R N A L

ÜR

TISCHE

M I E

EGEBEN

ERDMANN,

UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

ERTHER,

UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

TER BAND.

1868.

BROSIOUS BARTH.



THE
BIBLICAL
ARCHAEOLOGICAL
SOCIETY
OF AMERICA
PUBLISHED
BY THE
AMERICAN
BIBLICAL
SOCIETY
OF AMERICA
NEW YORK
1900

THE
BIBLICAL
ARCHAEOLOGICAL
SOCIETY
OF AMERICA
PUBLISHED
BY THE
AMERICAN
BIBLICAL
SOCIETY
OF AMERICA
NEW YORK
1900

THE
BIBLICAL
ARCHAEOLOGICAL
SOCIETY
OF AMERICA
PUBLISHED
BY THE
AMERICAN
BIBLICAL
SOCIETY
OF AMERICA
NEW YORK
1900

THE
BIBLICAL
ARCHAEOLOGICAL
SOCIETY
OF AMERICA
PUBLISHED
BY THE
AMERICAN
BIBLICAL
SOCIETY
OF AMERICA
NEW YORK
1900

Inhalt

des hundert und dritten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber die Analyse der Rohzucker und Syrupe. Von H. Landolt	1
II. Ueber die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure. Von H. Hlasiwetz	41
III. Ueber das Vorkommen des Trimethylamins im Weine. Von Dr. Ernest Ludwig	46
IV. Dialytische Lösung von Casein und Amylen. Von Prof. A. Müller in Stockholm	49
V. Ueber das Verhalten von Acrolein zu Kalihydrat. Von A. Claus	51
VI. Zur Kenntniss der Oxanilsäure. Von A. Claus	54
VII. Notizen.	
1. Benzol und wasserfreie chlorige Säure	55
2. Verhältniss des Albumins zum Casein	57
3. Ueber die Bestimmung stickstoffhaltiger Materien im Brunnenwasser	58
4. Bernsteinsäure und Aethylidenchlorid	59
5. Eine krystallinische Fettsäure und oxalursäures Ammoniak im Urin	60
6. Cyanwasserstoff-Aldehyd	61

	Seite
7. Neue Bildungsart der Viridimsäure	62
8. Ueber natürliche Anilinfarbstoffe	63
9. Ueber den Hexyl-Pseudoharnstoff	63

Zweites und drittes Heft.

VIII. Ueber das Pflanzen-Casein oder Legumin. Von Prof. Dr. Ritthausen	65
IX. Das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz. Von R. Fresenius	86
X. Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.	
1. Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure. Von G. Städeler	97
2. Vorläufige Notiz über den Anisaldehyd. Von G. Städeler	105
3. Darstellung des übermangansauren Kalis. Von G. Städeler	107
4. Zur Frage über die Zuckerbildung in der Leber. Von Dr. Albert Eulenburg	108
XI. Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische. Von Karl Ritter von Hauer	114
XII. Ueber die Zersetzung des Granits durch Wasser. Von Dr. Karl Haushofer	121
XIII. Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie über die Darstellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium aus diesen Mineralien. Von R. Hermann	127
XIV. Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure. Von Franz Ullik	147
XV. Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie. Von Prof. Dr. v. Kobell	159
XVI. Ueber Hatchettsbraun und über ein Trinatriumkaliumferrocyanür. Von Franz Reindel	166
XVII. Ueber die Bereitung des Ultramarinpapiers und das Verhalten des neutralen Alauns gegen Ultramarin und unterschwefelsaures Natron. Von W. Stein	172
XVIII. Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze. Von E. Mulder	178
XIX. Derivate der Zimmtsäure	182

XX. Notizen.

1. Ketone aus den $C_nH_{2n+1}Br$. . . 186
2. Ueber die Einwirkung des Chlorecyans auf Zinkäthyl . 187
3. Bestimmung der Alkalimetalle in ihren Verbindungen
mit organischen Säuren. Von Dr. H. Kämmerer . 188
4. Ueber saures Äpfelsaures Kalium . . . 190
5. Ein Alkoholoid als Product der Alkoholgährung . . 192
6. Zusätze und Berichtigungen . . . 192

Viertes Heft.

- XXI. Ueber das Pflanzen-Caseïn oder Legumin. Von Prof. Dr.
Ritthausen. (Fortsetzung) . . . 193
- XXII. Ueber einige Gerbsäuren.
Chinagerbsäure. Von O. Rembold . . . 217
Ratanhingerbsäure. Von A. Grabowski . . . 219
Flüßigerbsäure. Von G. Malin . . . 221
Filiäure. Von A. Grabowski . . . 224
Gerbsäure der Granatwurzelrinde. Von O. Rembold . 229
- XXIII. Ueber die Zersetzungsproducte des Legumins und des Pro-
teinkörpers der Lupinen und Mandeln beim Kochen mit
Schwefelsäure. Von Prof. Dr. Ritthausen . . . 233
- XXIV. Ueber die Glutansäure, das Zersetzungsproduct der Gluta-
minsäure durch salpetrige Säure. Von Prof. Dr. Ritt-
hausen . . . 239
- XIV. Notiz über die Pectinkörper. Von Dr. Friedrich
Rechleder . . . 242
- XIV. Zur Kenntniss des Methylaldehyds. Von A. W. Hof-
mann . . . 246
- XIV. Notizen.
1. Ueber den Sylvin (Chlorkalium) von Kalusz in Galizien.
Von H. Tschermak . . . 250
2. Ueber das Verhalten des Kobaltchlorürs zum Wasser
und die Farbenänderungen der Kobaltoxydulverbin-
dungen in der Wärme . . . 252
3. Die vorläufigen Resultate einer chemischen Unter-
suchung des Milchsafftes der *Antiaris toxicaria* . . . 253

	Seite
4. Ueber die Gallenfarbstoffe	254
5. Diamylamin und Triamylamin	255
6. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in Düngemitteln	256

Fünftes Heft.

XXVIII. Ueber eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile. Von A. W. Hofmann	257
XXIX. Ueber das Pflanzen-Casein oder Legumin. Von Dr. Ritthausen. (Fortsetzung und Schluss)	273
XXX. Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze. Von Rammelsberg	278
XXXI. Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale. Von Prof. A. Kenngott	289
XXXII. Ueber einen Thomsonit von der Seisser Alpe. Von Dr. K. Haushofer	305
XXXIII. Mittheilungen, chemischen und physikalischen Inhalts. Von Prof. Dr. Boettger.	
1. Ueber ein sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe zu Schwefelwasserstoffgas	308
2. Ueber die Verwendung des Antimons an Stelle der Retortenkohle zu hydroelektrischen Zwecken	311
3. Ueber eine sehr geeignete Flüssigkeit zum Verplätt-niren von Kupfer, Messing, Neusilber u. dergl.	311
4. Ueber ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur An-nahme eines festhaftenden Oelfarbanstrichs vorzu-bereiten	312
5. Verwendung eines Decoctes der Guillaumierwurzelrinde (Seifenrinde) für physikalische Zwecke	313
6. Ueber die Anfertigung eines ungemein lockern Chromoxyds	314
7. Ueber den Einfluss, welche gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproduct ausüben	314
8. Ueber eine auffallende Verschiedenheit in der Fun-	

kenbildung beim Abbrennen sogenannter Japane-	
sischer Blitz- oder Sternföhren	315
9. Leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen	
Sauerstoffgases	316
XXXIV. Notizen.	
1. Ueber die Zersetzung des Terpentinsöls bei der Glüh-	
hitze. Von H. Hlasiwetz und F. Hinterberger	316
2. Ueber d. Einfachschwefelkobalt. Von Th. Hiertdahl	318
3. Ueber das Glykogen	319
4. Conservirung des Schwefelwasserstoffwassers . .	320

Sechstes Heft.

XXXV. Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Nieder-	
selters. Von Prof. Dr. R. Fresenius	321
XXXVI. Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure.	
Von Karl Zulkowsky	351
XXXVII. Ueber einige Benzolderivate. Von C. Lesimple .	364
XXXVIII. Versuche mit Itacolumit (Articulit)	377
XXXIX. Notizen.	
1. Einige neue Nitroderivate der Benzyläther	381
2. Ueber die Bildung von Cyan	382
3. Mangansuperoxyd und Harnsäure	383
4. Die natürlichen Eisenoxydhydrate	383

Siebentes Heft.

XL. Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer	
Constitution	385
XLI. Beiträge zur analytischen Chemie. Von W. Gibbs .	392
XLII. Studien über das Kieselfluorkalium. Von F. Stolba .	396
XLIII. Ueber das Kieselfluoräcium. Von Karl Preis . .	410
XLIV. Ueber eine Vereinfachung des von Hrn. W. Wernicke	
erfundenen Verfahrens der Vergoldung des Glases.	
Von Prof. Boettger	413
XLV. Untersuchungen über die Tantalite. Von R. Hermann	416

XLVI. Die Mineralquelle zu Fachingen. Von Prof. Dr. R. Fre- senius	Seite 425
XLVII. Notizen.	
1. Neues Reagens für unterschwefligs aure Salze	444
2. Kyrtolith, ein neues Mineral	445
3. Analyse eines Mineralwassers von Harrogate	446
4. Die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins	447
5. Ueber das Vorkommen von Columbit im Wolfram	448

Achtes Heft.

XLVIII. Ueber die Einwirkung des Wassers und verschiedener neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker. Von Dr. W. L. Clasen	449
XLIX. Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben. Von C. Scheibler	456
L. Ueber die Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure . Von Dr. Julius Löwe	464
LI. Chemisch - technische Mittheilungen. Von Prof. Dr. Bolley.	
1. Der Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide	471
2. Zinnsalzverfälschung	472
3. Zur quantitativen Bestimmung un verseiften , neutralen Fettes in Seifen	473
4. Notiz zur Kenntniss der Curcuma	474
5. Eine neue Farbdroge	478
6. Braunstein von Romanèche	479
7. Ueber einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder	479
8. Entsteht aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht?	485
9. Ueber den Vorschlag von Just. Fuchs zur Bestim- mung der Salpetersäure und salpetrigen Säure in natürl. gewässlichen Gewässern	489
10. Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman	494

11. Eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen . . .	495
12. Ueber das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden, und über das Maass des Luftwechsels in solchen Lokalitäten	496
III. Notizen.	
1. Zur Kenntniss der Aether	504
2. Ueber die Zusammensetzung des Guano von verschiedenen Fundorten	505
3. Ueber die Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindungen	506
4. Verhalten des Ammoniaks zu Bleisulfat	507
5. Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase	507
6. Ueber Thallium- und Magnesium-Legirungen	508



I.

Ueber die Analyse der Rohzucker und Syrupe.

Von

H. Landolt.

(Auszug aus dem Berichte über die chemischen Analysen, welche bei den auf Veranlassung des Königlich Preussischen Ministeriums für Handel etc. im Herbst 1866 zu Köln angestellten Raffinirungsversuchen mit Rüben-Rohzucker ausgeführt worden sind. — Verhandlungen des Vereins für Gewerbflaiss in Preussen. Jahrg. 1867.)

Vorbemerkung.

In einer Convention vom 8. November 1864, abgedruckt im Handels-Archiv Jahrg. 1864, II, 581, haben sich Frankreich, Grossbritannien, Belgien und Niederland über gewisse Grundsätze geeinigt, nach welchen die Besteuerung des ausländischen und inländischen Zuckers, sowie die Gewährung einer Steuervergütung bei der Ausfuhr von Zucker übereinstimmend geregelt werden soll. Als Grundlage nahm man dabei den raffinirten Zucker in Broden und die demselben gleichstehenden weissen Farinzucker an, und bestimmte für die Besteuerung wie für die Steuervergütung der übrigen Zuckersorten eine Stufenfolge nach Procentsätzen der daraus zu gewinnenden Ausbeute an solchem raffinirten Zucker. Um in dieser Beziehung jedoch nicht fehlzugreifen, wurde im Art. 2 der Convention verabredet, dass unter der Gesamtaufsicht von Agenten der vier vertragenden Regierungen zu praktischen Versuchen im Raffiniren von Rohzuckern jeder Klasse und, so viel als möglich, von verschiedener Herkunft geschritten würde. Zur Ausführung dieser Versuche wurde

die Fabrik des Rheinischen Actienvereins für Zuckerfabrikation in Köln erwähnt und daselbst ein Quantum von etwa 32,000 Centner Rohzucker in vier verschiedene Abtheilungen zu je 8000 Ctr. verarbeitet. So viel diese Interessanten diese Versuche auch boten, so machte sich doch eine für die Industrie des Zollvereins — und insbesondere Preussens — wichtige Lücke insofern bemerkbar, als zwar Rohzucker mit Rübenzuckern gemeinschaftlich, in keiner der vier Abtheilungen aber Rübenzucker allein verarbeitet wurde. Der Herr Handelsminister bestimmte daher, dass im unmittelbaren Anschlusse an diese internationalen Versuche und nach dem bei den letztern beobachteten Verfahren eine Verarbeitung von etwa 8000 Ctrn. Rübenroh Zucker stattfinden solle.

Der Ankauf der zu versiedenden Rohzucker erfolgte unter amtlicher Aufsicht auf dem Magdeburger Zuckermarkte. Ausgewählt wurden Zucker von durchschnittlicher Güte unter Ausschluss besonders feiner und besonders geringer Sorten. Sämmtliche Posten stammten aus der Campagne von 1865/66, und zwar etwa zu je einem Drittel des Gesamtgewichtes aus dem Anfange, aus der Mitte und dem Ende der Campagne. Der erste Ankauf erfolgte am 16. März, die beiden letzten am 4. Mai 1866. Die Versendung der Rohzucker nach Köln und ihre Lagerung daselbst bis zur Ueberführung in die Fabrik des Rheinischen Actienvereins behufs sofortiger Verarbeitung erfolgte unter amtlicher Aufsicht. Beim Ankauf in Magdeburg sowie bei der Ueberführung in die Fabrik wurden alle Zuckerposten amtlich verwogen und polarisirt; zu dem letztgedachten Zeitpunkte fand auch eine Vergleichung mit den holländischen Standardnummern statt, und wurden die einzelnen Zuckersorten danach so genau als möglich nummerirt. Während der Verarbeitung, welche ununterbrochen durch Beamte und besonders beauftragte Sachverständige unter Antheilnahme von Delegirten der Eingangs gedachten vier Staaten beaufsichtigt wurde, sind die nachfolgenden Untersuchungen ausgeführt worden. Wir fügen bezüglich des Gesamt-Ergebnisses der Arbeiten nur folgende Bemerkung noch hinzu:

Angekauft wurden überhaupt 8158,8 Ctr., davon waren gemischtes erstes und zweites Product im Ganzen 7830,6 Ctr., und zwar: aus dem Anfang der Campagne . . 2535,75 „
 „ der Mitte der Campagne . . . 2682,91 „
 „ der letzten Zeit der Campagne . 2611,94 „
 ausserdem Nachproducte 327,48 „

Nach der Lagerung wurden zur Verarbeitung übernommen, ausschliesslich 50,9 Ctr. ausgesonderter Holzstückchen, Papier u. dgl.: netto 8071,09 Ctr. Daraus sind gefertigt 32519 Stück Brode zum Nettogewicht von 6418 Ctr.; ferner Farin 348,5 Ctr., Syrup 818,2 Ctr., und es ergab sich neben 3,33 Ctr. Melisschmutz und 1,79 Ctr. Farinschmutz ein Fabrikationsverlust von 6,01 p.C.

I. Analyse der Rohzucker.

Die Rüben-Rohzucker enthalten hauptsächlich folgende Bestandtheile:

- 1) Rohrzucker,
- 2) Invertzucker,
- 3) Salze,
- 4) Organische Farbstoffe,
- 5) Unlösliche Bestandtheile,
- 6) Wasser.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Stoffe, von welchen der Rohrzucker, die Salze und das Wasser die meiste Berücksichtigung verlangten, sind folgende Methoden in Anwendung gebracht worden.

A. Bestimmung des Rohrzuckers und Invertzuckers mittelst des Polarisations-Sacharimeters.

Zu den Zuckerbestimmungen dienten drei verschiedene Polarisations-Instrumente, nämlich:

1) ein Soleil'sches Sacharimeter

von Meeh, Duboscq in Paris mit Doppelplatte, Quarzcompensator und Röhren von 200 Mm. Länge. An der linearen Scale desselben war der Nullpunkt wie gewöhnlich durch eine optisch unwirksame Flüssigkeit (Wasser), der Punkt 100 dagegen durch die Ablenkung, welche eine Platte rechts-

drehenden Bergkrystalls von genau 1 Mm. Dicke hervorbringen bestimmt. Dieses Drehungsvermögen fällt zusammen mit demjenigen, welches eine zu 100 C.C. verdünnte wässrige Lösung von 16,350 Grm. *) reinen Rohrzuckers in einer Röhre von 200 Mm. Länge hervorbringt. Versuche, welche in der Folge erwähnt sind, zeigten, dass die Fundamentalpunkte an dem Instrumente richtig gestellt waren. Zur Ablesung der Scala war ein einfacher Index angebracht, es liessen sich jedoch die Zehntel-Theilstriche mit vollkommener Sicherheit schätzen. Als Lichtquelle diente stets eine Gaslampe.

Aus der grossen Zahl von Beobachtungen, welche mit diesem Instrumente angestellt wurden, ergab sich, dass der mittlere Ablesungsfehler bei nur wenig gefärbten Flüssigkeiten und frischem Auge gewöhnlich nie mehr als $\pm 0,1$ Scalentheile betrug. War dagegen das Auge ermüdet, so konnte derselbe auch $\pm 0,4$, und wenn die Flüssigkeiten eine starke gelbliche Färbung zeigten, bis zu $\pm 0,8$ steigen.

Zum Gebrauche des Sacharimeters waren von dem analysirenden Rohzucker 16,35 Grm. abzuwägen und zu 100 C.C. Lösung zu bringen. Die Klärung wurde auf von Bleiessig unter gleichzeitigem Zusatz von Alaunlösung bewirkt. Die bei Anwendung eines 200 Mm. Rohrs an der Scala beobachtete Ablenkung drückte dann direct die Procente an reinem Zucker in dem betreffenden Rohzucker aus *). Die directe Polarisation giebt bekanntlich nur dann richtige Resultate, wenn die Lösung ausser Rohrzucker keine

*) Diese Zahl war früher von Clerget (Ann. de chim. et de phys. 26, 175) zu 16,471 Grm. festgesetzt worden, neuere Bestimmungen von einer aus den Herren Pouillet, Barreswil, Schönlösing und Duboscq bestehenden Commission ausgeführt, haben für diese Constante den Werth 16,35 ergeben.

**) Hat man statt 16,35 Grm. eine andere Gewichtsmenge P des zu untersuchenden Zuckers zu 100 C.C. gelöst, so ergibt sich aus der im 200 Mm. Rohr beobachteten Ablenkung α der Procentgehalt R an Rohrzucker zu: $R = \frac{16,35 \alpha}{P}$.

Zeigt endlich eine beliebige zuckerhaltige Flüssigkeit am Soleil'schen Sacharimeter eine Ablenkung von α Graden, so müssen in 1 Liter derselben $1,635 \alpha$ Gramme Zucker vorhanden sein.

anderen optisch activen Substanzen, namentlich Invertzucker, enthält. Da diess bei den Rohzuckern der Fall sein kann, so wurden die Bestimmungen stets durch das Clerget'sche Inversionsverfahren controlirt. Man erwärmte 50 C.C. der auf obige Weise dargestellten Lösung in einem Kölbchen mit 5 C.C. rauchender Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf 65 bis 70°, und kühlte sodann ab. Es war hierdurch sämtlicher Rohrzucker in Invertzucker umgewandelt worden, und man ermittelte nun das Drehungsvermögen der Flüssigkeit, welches jetzt stets negativ war, in einem Rohre, dessen Länge, um den Einfluss der Verdünnung mit Salzsäure aufzuheben, 220 Mm. betrug. Die Temperatur während der Beobachtung wurde durch ein in die Röhre eingesenktes Thermometer bestimmt.

Diese Methode stützt sich bekanntlich darauf, dass von den verschiedenen optisch wirksamen Substanzen, welche in der Lösung vorhanden sein können, nur allein der rechtsdrehende Rohrzucker durch die Salzsäure eine Umwandlung erfährt. Man kann nun aus den beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion den Rohrzuckergehalt auf folgende Weise berechnen:

Nach den Versuchen von Clerget zeigt eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C., welche also am Soleil'schen Sacharimeter bei der directen Polarisation $+100^\circ$ ablenkt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei der Temperatur 0° gemacht würde, eine Drehung von 44° nach links; es hat also im Ganzen eine Drehungs-Verminderung von 144° stattgefunden. Die Links-Ablenkung einer Invertzuckerlösung zeigt sich aber in bedeutendem Grade von der Temperatur abhängig, und zwar soll dieselbe bei der obigen Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1°C. um stets 0,5 Theilstriche der Soleil'schen Scale kleiner werden, sie wird also bei $T^\circ = 144 - \frac{1}{2}T$ sein. Bedeutet nun S die Summe der Sacharimeter-Ablesungen vor und nach der Inversion, oder also die durch das Invertiren bewirkte Ablenkungs-Verminderung der ursprünglichen Flüssigkeit, so hat man, wenn ferner T die Temperatur, welche die invertirte Lösung bei ihrer Beobachtung besitzt, und R

den gesuchten Procentgehalt an Rohrzucker bedeutet, die Proportion:

$$\begin{array}{l} 144 - \frac{1}{2}T : 100 = S : R \\ \text{oder } 288 - T : 200 = S : R \end{array}$$

woraus:

$$R = \frac{200 S}{288 - T}$$

Mit Hilfe dieser Formel ist die bekannte Tabelle von Clerget zur Bestimmung des Rohrzucker-Gehalts mittelst der Inversions-Methode berechnet.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden folgende Versuche angestellt:

1) Eine Lösung von 13,024 Grm. reinen **Melis** zu 100 C.C. gab am Soleil'schen Apparat

vor der Inversion + 79,6° entsprechend 13,0146 Grm. Zucker oder 99,9 p.C.,
nach der Inversion — 26,9 bei 20°

$$S = 106,5$$

$$\frac{200 \cdot 106,5}{288 - 20} = 79,5^\circ$$

entsprechend 12,9983 Grm. Zucker oder 99,8 p.C.
Differenz 0,0163 Grm. Zucker oder 0,1 p.C.

2) Ein Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker setze man auf folgende Weise dar: Von einer Lösung, welche 16,35 Grm. trockene Raffinade in 100 C.C. enthielt, wurde 10 C.C. mittelst einer Pipette abgemessen und mit Salzzucker in 1,721 Grm. Invertzucker übergangen. Zu dieser Lösung setzte man, nachdem sie mit kohlensaurem Natrium neutralisirt worden war, 16,35 Grm. reinen Rohrzucker (Raffinade) zu, und verdünnte auf 100 C.C. Diese Flüssigkeit zeigt ohne die Gegenwart von Invertzucker die Drehung zeigen müssen, sie gab indess

$$\begin{array}{r} \text{bei der directen Polarisation} + 97,1 \\ \text{nach der Inversion} - 37,5 \\ S = 134,6 \text{ entspr.} \end{array}$$

99,70 p.C. Rohrzucker.

lte
che
den
iure
ohr-
eser
tron
Raffi-
hätte
100°

hend

anderen optisch activen Substanzen, namentlich Invertzucker, enthält. Da diess bei den Rohrzuckern der Fall sein kann, so wurden die Bestimmungen stets durch das Clerget'sche Inversionsverfahren controlirt. Man erwärmte 50 C.C. der auf obige Weise dargestellten Lösung in einem Kölbchen mit 5 C.C. rauchender Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf 65 bis 70°, und kühlte sodann ab. Es war hierdurch sämtlicher Rohrzucker in Invertzucker umgewandelt worden, und man ermittelte nun das Drehungsvermögen der Flüssigkeit, welches jetzt stets negativ war, in einem Rohre, dessen Länge, um den Einfluss der Verdünnung mit Salzsäure aufzuheben, 220 Mm. betrug. Die Temperatur während der Beobachtung wurde durch ein in die Röhre eingesenktes Thermometer bestimmt.

Diese Methode stützt sich bekanntlich darauf, dass von den verschiedenen optisch wirksamen Substanzen, welche in der Lösung vorhanden sein können, nur allein der rechtsdrehende Rohrzucker durch die Salzsäure eine Umwandlung erfährt. Man kann nun aus den beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion den Rohrzuckergehalt auf folgende Weise berechnen:

Nach den Versuchen von Clerget zeigt eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C., welche also am Soleil'schen Sacharimeter bei der directen Polarisation +100° ablenkt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei der Temperatur 0° gemacht würde, eine Drehung von 44° nach links, es hat also im Ganzen eine Drehungs-Verminde- rung von 144° stattgefunden. Die Links-Ablenkung einer Invertzuckerlösung zeigt sich aber in bedeutendem Grade von der Temperatur abhängig, und zwar soll dieselbe bei der obigen Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1° C. um stets 0,5 Theilstriche der Soleil'schen Scale kleiner werden, sie wird also bei $T^\circ = 144 - \frac{1}{2}T$ sein. Bedeutet nun S die Summe der Sacharimeter-Ablesungen vor und nach der Inversion, oder also die durch das Invertiren bewirkte Ablenkungs-Verminde- rung der ursprünglichen Flüssigkeit, so hat man, wenn ferner T die Temperatur, welche die invertirte Lösung bei ihrer Beobachtung besitzt, und R

den gesuchten Procentgehalt an Rohrzucker bedeutet, die Proportion:

$$144 - \frac{1}{2}T : 100 = S : R$$

$$\text{oder } 288 - T : 200 = S : R$$

woraus:

$$R = \frac{200 S}{288 - T}$$

Mit Hilfe dieser Formel ist die bekannte Tabelle von Clerget zur Bestimmung des Rohrzucker-Gehalts mittelst der Inversions-Methode berechnet.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden folgende Versuche angestellt:

1) Eine Lösung von 13,024 Grm. reinen Melis zu 100 C.C. gab am Soleil'schen Apparat

vor der Inversion + 79,6° entsprechend 13,0146 Grm. Zucker oder 99,9 p.C.,

nach der Inversion — 26,9 bei 20°

$$S = 106,5$$

$$\frac{200 \cdot 106,5}{288 - 20} = 79,5°$$

entsprechend 12,9983 Grm. Zucker oder 99,8 p.C.

Differenz 0,0163 Grm. Zucker oder 0,1 p.C.

2) Ein Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker stellte man auf folgende Weise dar: Von einer Lösung, welche 16,35 Grm. trockene Raffinade in 100 C.C. enthielt, wurden 10 C.C. mittelst einer Pipette abgemessen und mit Salzsäure invertirt, wobei die in denselben enthaltenen 1,635 Grm. Rohrzucker in 1,721 Grm. Invertzucker übergingen. Zu dieser Lösung setzte man, nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt worden war, 16,35 Grm. reinen Rohrzucker (Raffinade) zu, und verdünnte auf 100 C.C. Diese Flüssigkeit hätte ohne die Gegenwart von Invertzucker die Drehung 100° zeigen müssen, sie gab indess

bei der directen Polarisation + 97,1
nach der Inversion — 37,5

$$S = 134,6 \text{ entsprechend}$$

99,70 p.C. Rohrzucker.

Die Inversion hat also auch in diesem Falle den Rohrzuckergehalt ziemlich richtig ermitteln lassen.

Wollte man aus den bei obigem Versuch erhaltenen Zahlen die Menge des Invertzuckers, die in der Flüssigkeit vorhanden war, berechnen, so könnte diess auf folgende Weise geschehen:

Da aus 16,35 Grm. Rohrzucker zu 100 C.C. nach den Versuchen von Clerget beim Invertiren eine Flüssigkeit entsteht, welche bei T° Temperatur $44 - \frac{1}{2}T$ Scalentheile nach links polarisirt, so entspricht diese Drehung, indem 171 Th. Rohrzucker durch die Behandlung mit Säure 180 Th. Invertzucker geben, einem Gehalte von 17,21 Grm. Invertzucker in 100 C.C. Bezeichnet nun A das Ergebniss der directen Polarisation, R den durch die Inversion gefundenen Rohrzuckergehalt, endlich I die gesuchte Menge des Invertzuckers in Grammen, so hat man:

$$44 - \frac{1}{2}T : 17,21 = R - A : I$$

$$\text{oder } 88 - T : 34,42 = R - A : I$$

somit:

$$I = \frac{34,42}{88 - T} (R - A) \text{ Gramm.}$$

T bedeutet hierbei die Temperatur, welche die Flüssigkeit bei der directen Polarisation besitzt. Da Wärme-Änderungen indess bei kleinem Invertzuckergehalt von geringem Einfluss sind, so kann man für T constant eine mittlere Temperatur z. B. 18° setzen, und erhält dann:

$$I = 0,492 (R - A) \text{ Gramm.}$$

Für den oben angegebenen Versuch ergiebt sich

$$I = 1,28 \text{ Grm.}$$

statt der wirklich vorhandenen 1,72 Grm.

Immerhin wird die Berechnung des Invertzuckergehalts eine etwas unsichere sein, da hier die Beobachtungsfehler einen grossen Einfluss besitzen.

Bei der Erwärmung der Zuckerlösungen mit Salzsäure tritt bisweilen eine etwas starke bräunliche Färbung der Flüssigkeit auf, so dass die Beobachtung am Polarisations-Apparate erschwert ist. Man kann sich in diesem Falle indess durch Verdünnung der Flüssigkeit auf das doppelte Volum

helfen. Meist betrug der mittlere Einstellungsfehler nicht mehr als $\pm 0,2$ Scalenthail, er konnte indess auch höher steigen. So gab z. B. der Farin No. II nach dem Invertiren beim Ablesen bei 21° , im Mittel 30,00 $\pm 0,5$. Die directe Polarisation hatte $89,6 \pm 0,1$ p.C. ergeben. Mit Berücksichtigung der möglichen Einstellungsfehler würde demnach die Inversion folgende Procente an Rohrzucker liefern:

Rechts-Ablenkung	89,6	89,6	89,6
Links-Ablenkung	29,5	30,0	30,5
S =	119,1	119,6	120,1 bei 21 p.C.
entsprech. p.C. Rohrzucker	89,21	89,59	89,96
Mittel:	$89,59 \pm 0,38$ p.C.		

Es zeigt sich also, dass die Inversions-Methode den Rohrzuckergehalt bis zu ungefähr $\pm 0,4$ p.C. schwankend ergeben kann. Wenn daher zwischen den Resultaten der directen und indirecten Polarisation eines Rohrzuckers sich Differenzen bis zu der angeführten Grenze zeigen, so ist man noch nicht berechtigt, diese einem Gehalt an anderen optisch wirksamen Substanzen zuzuschreiben, sondern kann sie als Versuchsfehler hinnehmen. Hierbei ist indess immer der ungünstigsten Fälle angenommen; im Durchschnitt haben die Analysen den möglichen Beobachtungsfehler zu $\pm 0,2$ p.C. ergeben.

Zu den Zuckerbestimmungen diene

2) ein Ventzke-Soleil'sches Saccharimeter

vom Mechaniker F. Schmidt in Berlin mit Soleil'scher Doppelplatte und Quarzcompensator. Röhrenlängen 200 Mm. und 100 Mm., Scalablesung mit Nonius $\frac{1}{10}$ Theilstrich angehend.

Der Punkt 100 der Scale dieser Instrumente wird erreicht bei Beobachtung einer Lösung von reinem Zucker, welche bei $17,5^\circ$ C. das spec. Gew. 1,1 besitzt, im 200 Mm.-Rohr. Stellt man sich von dem zu analysirenden Rohrzucker eine Lösung von ebenfalls 1,1 spec. Gew. bei $17,5^\circ$ dar, unter Anwendung einer Spindel, so giebt die am Saccharimeter gefundene Ablenkung den Gehalt an reinem Zucker in 100 Th. Trockensubstanz.

Man kann indess statt dieser Methode, welche darauf berechnet ist, die Anwendung einer Wage zu umgehen, noch

eine andere anwenden. Eine reine Zuckerlösung von der oben angegebenen Dichte enthält nämlich in 100 C.C. genau 26,048 Grm. Zucker. Wägt man sich daher von dem zu prüfenden Rohzucker 26,048 Grm. ab, und bringt diese zu 100 C.C. Lösung, so drückt die im 200 Mm. Rohr beobachtete Ablenkung den Procentgehalt an Zucker in der ursprünglichen Substanz, wie sie zur Abwägung kam, aus *). Dieses Verfahren ist genauer als das erstere, bei welchem die im Rohzucker enthaltenen Salze stets von störendem Einfluss auf die Dichtigkeits-Ermittlung sind. Die sämtlichen der nachfolgenden Bestimmungen sind mittelst der Wägungsmethode ausgeführt worden.

Der mittlere Einstellungsfehler, welchen das benutzte Instrument besass, ergab sich zu $\pm 0,2$ Scalentheilen bei klaren Lösungen, bis zu $\pm 0,8$ bei solchen gefärbten Flüssigkeiten, die überhaupt zu Beobachtungen noch tauglich waren.

Endlich wurde noch zu den Zucker-Analysen benutzt

3) ein Wild'sches Polaristrobometer

grösserer Form vom Optiker J. G. Hofmann in Paris **).

*) Ersetzt man im Ventzke'schen Apparate statt der oben angegebenen Lösung eine andere, welche in 100 C.C. P Gramm abgewogener Substanz enthält, so ist der Procentgehalt an reinem Zucker, wenn α die beobachtete Ablenkung bedeutet,

$$= \frac{26,048 \alpha}{P}$$

Wird zur Beobachtung am Ventzke'schen Instrumente die für den Soleil'schen Apparat hergestellte Lösung von 16,35 Grm. in 100 C.C. angewandt, so hat man zur Umrechnung der Ablesungen die Werthe:

$$1^\circ \text{ Ventzke} = \frac{26,048}{16,35} = 1,59315^\circ \text{ Soleil}$$

und umgekehrt:

$$1^\circ \text{ Soleil} = \frac{16,35}{26,048} = 0,62768^\circ \text{ Ventzke.}$$

Die Zuckermenge in Grammen (x), welche in 1 Liter einer Lösung enthalten ist, ergibt sich endlich aus der am Ventzke'schen Saccharimeter beobachteten Ablenkung (α) zu:

$$x = 2,6048 \alpha.$$

**) Die ausführliche Beschreibung des Instruments findet sich in der Schrift von Wild: Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern, Haller.

Das Instrument besass einen Theilkreis von Durchmesser, der Nonius liess $0,02^\circ$ ablesen. Bei achtungen diente stets als Lichtquelle eine Bunsenflamme, in welcher kohlen saures Natron mit H Kohlenringes oder eines Platindrahtes verflüchtigt und demzufolge wandte man nicht den Savart-Wild Doppelquarz, sondern die dem Instrumente beigegebene fache, unter 45° zur optischen Axe geschnittene Quader von 30 Mm. Höhe an. Die Einstellungen auf das Verschieben der Interferenzstreifen wurden theils an allen vier, aber nur an zwei gegenüberliegenden Quadranten vorgenommen, und zwar an denjenigen, welche den gekrenzten Schnitten der beiden Nicol'schen Prismen entsprachen. Beobachtungen fielen bei diesen beiden Stellungen schärfer aus, als bei den zwei anderen.

Dem Instrumente waren Röhren von 300 Mm. Länge beigegeben, von welchen man jedoch nur das 200 Mm. Rohr benutzte. Die angewandten Lösungen war meist der Art, dass sie des zu prüfenden Rohzuckers in 100 C.C. enthalten, wurden die bereits für das Ventzke'sche Instrument angefertigten Lösungen angewandt.

Aus der beim Wild'schen Apparat beobachteten Drehung der Polarisationssebene berechnet sich bei Anwendung des homogenen Lichts der Natriumflamme die Concentration C der Lösung, d. h. die Quantität Zucker, welche in 1 Liter Flüssigkeit enthalten ist, nach der Formel:

$$C = 1505,6 \frac{\alpha}{L}$$

wo α der gemessene Drehungswinkel und L die Länge der Röhre in Millimetern bedeutet. Die Constante 1505,6 ist von Wild durch eine Reihe äusserst sorgfältig ausgeführter Versuche mit Hilfe des Polaristrobometers ermittelt worden *). Die Richtigkeit derselben wird in hohem Grade bestätigt durch die mittelst des Soleil'schen Saccharimeters festgestellte Thatsache, dass 16,35 Grm. Zucker zu 100 C.C. gelöst,

*) Wild, das Polaristrobometer.

eine Flüssigkeit geben, welche in einem 200 Mm. Rohr beobachtet, dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke. Da nach den übereinstimmenden Messungen von Broch *) und Stefan **) eine solche Platte das Licht von der Brechbarkeit der Linie D um den Winkel von $21,67^\circ$ dreht, so berechnet sich nämlich aus der obigen Angabe die Constante der Wild'schen Formel mit Zugrundelegung der von ihm gewählten Einheit zu

$$\frac{10^\circ \cdot 2 \cdot 0,1635}{21,67} = 1509,0,$$

welche Zahl mit der von Wild gefundenen fast völlig übereinstimmt.

Zur raschen Berechnung von C sind von Wild Tabellen ausgeführt ***). — Wendet man ein Rohr von 200 Mm. Länge an, so ist $C = 7,528 \alpha$.

Will man mittelst des Wild'schen Apparats Zuckerlösungen untersuchen, welche mit Salzsäure invertirt worden waren, so ist es für die Rechnung am bequemsten, die abgelesenen Drehungswinkel in Grade der Soleil'schen Scala umzusetzen, und sodann die Tabellen von Clerget anzuwenden. Bestimmt man aus der Formel $C = 1505,6 \frac{\alpha}{L}$ den Drehungswinkel, welchen eine Lösung von 16,35 Grm. Zucker zu 100 C.C. bei Anwendung eines 200 Mm. Rohrs im Wild'schen Sacharimeter zeigen muss, so ergiebt sich $\alpha = 21,7189$. Dieselbe Lösung bewirkt aber am Apparate von Soleil eine Ablenkung von 100° . Es ist also:

$$1^\circ \text{ Wild} = \frac{100}{21,7189} = 4,6043^\circ \text{ Soleil}$$

oder umgekehrt

$$1^\circ \text{ Soleil} = 0,217189^\circ \text{ Wild.}$$

Zur Verwandlung Wild'scher Grade in solche der Scala von Ventzke dienen die Zahlen:

$$1^\circ \text{ Wild} = 2,89005^\circ \text{ Ventzke}$$

$$1^\circ \text{ Ventzke} = 0,346015^\circ \text{ Wild.}$$

*) Dove u. Moser. Repertorium d. Physik 7, 113.

**) Pogg. Ann. 122, 634.

***) A. a. Orten.

Der mittlere Ablesungsfehler des benutzten Instruments ergab sich zu $\pm 0,03^\circ$, welcher Werth nicht selten auf $0,02$ herunterging, bei ermüdetem Auge indess bis zu $0,1$ sich erhöhen konnte. Nachstehend ist beispielsweise eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, zu welcher der Rohrzucker No. 22 diente. Die Lösung enthielt $26,05$ Grm. in 100 C.C., und wurde im 200 Mm.-Rohr geprüft. Die Quadranten I und III waren diejenigen, welche die schärfern Einstellungen gestatteten. L. R. bedeutet leere Röhre, V. R. volle Röhre. Zur Berechnung des Zuckers mussten die gefundenen Ablenkungen um $\frac{1}{10}$ vermehrt werden, da die Flüssigkeit behufs Klärung mit $\frac{1}{10}$ Volum Bleiessig versetzt worden war.

Quadrant		Mittel der Ablesungen	Ablenkung	Zucker in 100 C.C. Grammen	Procent reiner Zucker im Rohrzucker
I	L. R.	$90,69^\circ \pm 0,01$	$29,18^\circ$	$24,1634$	$92,76$
	V. R.	$61,51^\circ \pm 0,03$			
II	L. R.	$180,51^\circ \pm 0,03$	$29,02^\circ$	$24,0369$	$92,25$
	V. R.	$151,49^\circ \pm 0,05$			
III	L. R.	$270,56^\circ \pm 0,04$	$29,14^\circ$	$24,1303$	$92,63$
	V. R.	$241,42^\circ \pm 0,02$			
IV	L. R.	$360,79^\circ \pm 0,11$	$29,27^\circ$	$24,2379$	$93,04$
	V. R.	$331,52^\circ \pm 0,04$			
		Mittel	$29,15^\circ$	$24,1385$	$92,66$

Ermittelung der Fehlergrenzen der optischen Saccharimeter.

Die Genauigkeit, deren die mittelst des Polarisations Apparates ausgeführten Zuckerbestimmungen fähig sind hängt von verschiedenen Umständen ab, die theils durch das Instrument selbst bedingt sind, theils ausserhalb desselben liegen. Was zunächst die letzteren betrifft, so bestehen die selben hauptsächlich in der Sorgfalt, womit die behufs Darstellung der Zuckerlösung nöthigen Wägungen und Volum Messungen ausgeführt werden. Man überzeugt sich indessen leicht, dass von dieser Seite nur höchst geringe Fehler auftreten können. Eine einfache Rechnung zeigt nämlich, dass wenn bei der Wägung selbst ein Fehler von $\pm 0,01$ Grm. gemacht wird, diess beim Soleil'schen Apparate eine Einste

nd beim Ventzke'schen
eilen hervorbringen muss.
, welcher durch unrichtige
Würde hierbei entweder
hens oder ungenaues Ein-
tarke, oder endlich durch
ten das Volum um 1 C.C.
eil'sche Scala den Zucker-
che um $\pm 1,0$ p.C. unrichtig
wie der angegebene kommt
kann derselbe höchstens viel-
ehend $0,08^\circ$ Soleil oder $0,2^\circ$
beobachtungsröhre nicht genau
n. zu lang oder zu kurz wäre,
o müsste bei Anwendung der
il'schen und Ventzke'schen
nur um 0,25 Scalentheile zu

ions-Apparat hervorgerufenen
ungen können theils abhängen
parate selbst, resp. von ihrem
er von der ungleichen Empfind-
cennung von Farben-Nüancen.
en Beobachter ist diese nicht zu
che, und bei verschiedenen Per-
ecifische Unterschiede, bisweilen
Um über diese genannten Ein-
en, sind die nachfolgenden Ver-

*Soleil'schen, Ventzke'schen und
en Saccharimeters.*

der drei angewandten Instrumente
sind schon oben angegeben, es ist
ass dieselben selbstverständlich un-
die beobachtete Flüssigkeit farblos
das Auge frisch oder bereits ermüdet
getheilten Zahlen sich auf ungleiches

Maass bezogen, so sind nachstehend behufs richtiger Vergleichung die sämmtlichen Einstellungsfehler auf Grade der Kreistheilung umgerechnet. Die Rechnung stützt sich darauf, dass beim Soleil'schen Apparate 100, beim Ventzke'schen 62,77 Scalentheile einer Quarzplatte von 1 Mm. Dicke entsprechen, und eine solche das mittlere gelbe Licht um ungefähr 25° dreht. Für jedes Sacharimeter ist ein kleinster, mittlerer und grösster Einstellungsfehler zu Grunde gelegt, und in der Tabelle die denselben entsprechenden Zuckerquantitäten beigefügt. Die Berechnung der letzten Columnen geschah für das Wild'sche Instrument unter der Annahme, dass Lösungen von ungefähr 20 Grm. Zucker in 100 C.C. in 200 Mm.-Rohr beobachtet werden.

Sacharimeter von	Einstellungsfehler		Entsprechende Menge von Gramm Zucker in 100 C.C. Lösung	Procente Zucker in der abgewogenen Substanz
	in Scalentheilen	in Graden der Kreistheilung		
Soleil	± 0,2	0,05	0,0327	0,2
	± 0,4	0,10	0,0654	0,4
	± 0,8	0,20	0,1308	0,8
Ventzke	± 0,2	0,08	0,0521	0,2
	± 0,4	0,16	0,1042	0,4
	± 0,8	0,32	0,2084	0,8
Wild		± 0,02	0,0151	0,08
		± 0,04	0,0301	0,15
		± 0,10	0,0753	0,38

Aus dieser Tabelle zeigt sich demnach, dass das Wild'sche Polarimeter die grösste Genauigkeit gewährte, dass hierauf das Soleil'sche und zuletzt das Ventzke'sche folgt. Als ein Vorzug des Wild'schen Instruments kann noch besonders erwähnt werden, dass bei demselben die Genauigkeit bei Beobachtung gefärbter Lösungen nicht in so raschem Maasse abnimmt, wie bei den beiden andern Apparaten.

Das Resultat einer sacharimetrischen Bestimmung wird selbstverständlich um so genauer ausfallen, je grösser die Zahl der Ablesungen ist, die zum Ziehen des Mittels dienen.

Die nachstehende Beobachtungsreihe, zu welcher ein Ventzke'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berlin und eine Zuckerlösung von mittlerer Concentration diente, i

ellt worden, die Zahl der Einstellungen
orgenommen werden müssen, um ein
sultat zu erhalten. Sie zeigt, dass in
ngen zu diesem Zwecke vollständig

aus 5 Beobachtungen.

55,92 \pm 0,15 56,34 \pm 0,15

56,00 \pm 0,25 56,12 \pm 0,35

56,10 \pm 0,20 55,88 \pm 0,15

ung vom General-Mittel \pm 0,23.

aus 10 Beobachtungen.

56,06 \pm 0,35 56,04 \pm 0,4

56,02 \pm 0,35 56,03 \pm 0,35

56,14 \pm 0,35 56,00 \pm 0,35

ung vom General-Mittel \pm 0,075.

aus 15 Beobachtungen.

56,03 \pm 0,35 56,05 \pm 0,35

ung vom General-Mittel \pm 0,02.

lichen 45 Beobachtungen: 56,05.

nnen ohne Bedenken auch auf das
er übertragen werden, und da die
an allen Stellen der Scala ziemlich
r nämlichen Weise auch bei Normal-
nn man dieselben direct als Procente
eurtheilung dieser Einstellungsfehler
entsprechenden Mengen von Zucker

beim Veil'schen Apparat Grm.	beim Ventzke'schen Apparat Grm.				
0,0376	0,0599	Zucker in 100 C.C. Lösung.			
0,0123	0,0195	" " " "	"	"	"
0,0033	0,0052	" " " "	"	"	"

fung der drei Saccharimeter durch
der nämlichen Flüssigkeit.

enten 3 Lösungen von reinem Zucker
wurde mittelst der 3 Apparate ge-

prüft, wobei man so viele Beobachtungen **anstellte**, dass das Resultat auf 0,2 bis 0,3 p.C. des Zuckergehalts der Trockensubstanz sicher war. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Lösung		
	1.	2.	3.
Soleil . .	99,97	99,90	99,68
Ventzke .	99,90	99,92	99,81
Wild . . .	100,12	100,16	99,90
Mittel	100,00	99,99	99,80
	$\pm 0,11$	$\pm 0,13$	$\pm 0,11$

Der durch die Verschiedenheit der Apparate hervorbrachte Fehler kann also zu

$$\pm 0,12 \text{ p.C. Zucker}$$

festgestellt werden.

c) *Bestimmung des persönlichen Fehlers.*

Wenn mehrere Beobachter den nämlichen Soleil'schen (oder Ventzke'schen) Apparat gebrauchen, so lässt sich meist die Erscheinung wahrnehmen, dass zwischen den Ablesungen derselben constant kleine Unterschiede auftreten. Um diese bestimmt zu erkennen, sind selbstverständlich eine grössere Anzahl von Einstellungen vorzunehmen und daraus die Mittel zu ziehen. Aus solchen Versuchsreihen zeigt sich dann, dass erstens die Einstellungsfehler für verschiedene Augen ungleich gross sind, und zweitens tritt die erwähnte individuelle Verschiedenheit zu Tage, indem jedes Auge die Gleichförmigkeit der beiden Bildhälften constant an einer etwas andern Stelle der Scala auffindet. Um diese Abweichungen näher zu prüfen, wurden die nachfolgenden Beobachtungen angestellt, bei welchen die Herren Dr. Bettendorff, Chemiker Kempf, Dr. Tollens und Professor Wüllner die Güte hatten mitzuwirken. Es diente zu denselben ein Ventzke'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berlin. Die Einstellungen geschahen stets auf die Uebergangsfarbe.

Zu der ersten Versuchsreihe wurde eine Zuckerlösung angewandt, welche in 100 C.C. 22,869 Grm. reinen Melis enthielt. Die angegebenen Ablesungen an der Wasserröhre und Zuckerröhre (200 Mm.) sind die Mittel aus 3 Reihen von je 5 hintereinander angestellten Beobachtungen.

sreihe 1.

Röhre mit Zuckerlösung	Ablenkung	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent rei- nen Zuckers in dem an- gewandten Mella
87,14 \pm 0,26	87,59	22,8154	99,77
87,39 \pm 0,49	87,68	22,8389	99,87
87,74 \pm 0,40	87,85	22,8832	100,06
88,15 \pm 0,40	87,93	22,9040	100,15
87,92 \pm 0,35	87,33	22,7477	99,47
87,67 \pm 0,50	87,68 \pm 0,30	22,8378 \pm 0,0782	99,86 \pm 0,34

achtungsreihe geschahen die Ein-
terröhre, es wurde also der Null-
liche Beobachter als richtig ange-
angewandten Melislösung war
rechnung des Zuckergehalts der
as Mittel aus sämtlichen Beob-

achsreihe 2.

General-Mittel	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent Zucker in der Trocken- Substanz
35 35 50 50 25 45 45 35 50 60 50 35 35 55,64 \pm 0,50	55,34 \pm 0,03 14,4150 55,07 \pm 0,09 14,3446 55,68 \pm 0,10 14,5035 56,05 \pm 0,05 14,5999 56,05 \pm 0,02 14,5999 14,4930 \pm 0,1276	99,46 98,98 100,07 100,74 100,74 100,00 \pm 0,88

Aus den beiden vorstehenden Tabellen ergibt sich, dass die Einstellungen, welche verschiedene Beobachter am Ventzke'schen Saccharimeter erhalten, vom Mittel um $\pm 0,5$ Theilstriche abweichen können. Dieser Fehler bleibt an allen Stellen der Scala derselbe, da die zu beobachtende Farbenercheinung immer die nämliche ist, und wenn daher für jedes Auge der Nullpunkt der Scala bestimmt wird, wie diess bei Versuchsreihe 1 geschah, so müssen die Ablenkungen der Zuckerlösung übereinstimmend gefunden werden. Die Tabelle 1 ergibt indess noch eine Abweichung von $\pm 0,3$, die zum Theil durch die gewöhnlichen Einstellungsfehler bedingt sein kann. Wird der Nullpunkt ausser Acht gelassen, so beträgt die durch verschiedene Beobachter bedingte Differenz in der Zuckerbestimmung 0,5 Theilstriche oder bei Anwendung von Normallösungen 0,5 p.C. der Trockensubstanz. Bei einer verdünnten Flüssigkeit, wie sie bei Versuch 2 angewandt wurde, ist der Einfluss dieses Fehlers auf die Berechnung des Zuckergehalts natürlich noch grösser, er beträgt hier 0,88 p.C.

Die obigen Versuche zeigen ferner, dass eine bestimmte individuelle Verschiedenheit des Auges in Bezug auf die Gleichstellung der Farbe stattfindet. Ordnet man die 5 Beobachter nach den erhaltenen directen Ablesungen, so ergeben sich nachstehende Reihenfolgen, welche fast gänzlich übereinstimmen.

Versuch	Kleinste	grösste Einstellung.
1. { Wasser	W. B. K. T.	L.
1. { Zucker	W. B. K. L.	T.
2. Zucker	B. W. K. T.	L.

Bei dem Wild'schen Polarimeter war es wahrscheinlich, dass die persönlichen Fehler sehr zurücktreten, da hier das Auge nicht die Vergleichung von Farbtönen, sondern nur das Verschwinden der schwarzen Interferenzstreifen auf gleichmässig gefärbtem Felde und das Einstellen des hellen Flecks auf das Fadenkreuz zu beobachten hat. Die folgende Versuchsreihe zeigt, dass dieses Instrument in der That eine bedeutend grössere Uebereinstimmung der Ablesungen verschiedener Beobachter liefert als das Soleil und Ventzke'sche

charimeter. Es wurde eine Lösung von 23,120 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C. angewandt und deren Ablenkung im Min.-Rohr bei homogenem Licht bestimmt. Die Ablesung geschah, da es hier lediglich auf Prüfung der Beobachtung ankam, bloss an einem Quadranten, und man nahm die Einstellungen hinter einander vor, aus welchen in der Mitte das Mittel angegeben ist.

Rohr mit Wasser	Rohr mit Zuckerlösung	Ablen- kungs- Winkel	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent Zucker in der Trocken- substanz
90,280	59,547			
90,147	59,547			
90,253	59,547			
$90,226 \pm 0,066$	$59,547 \pm 0,000$	30,679	23,0952	99,89
90,230	59,583			
90,213	59,533			
90,250	59,520			
$90,231 \pm 0,018$	$59,545 \pm 0,030$	30,686	23,1004	99,92
193	59,487			
180	59,493			
100	59,470			
$91 \pm 0,010$	$59,493 \pm 0,011$	30,708	23,1170	99,99
0	59,537			
7	59,550			
5	59,530			
$\pm 0,057$	$59,539 \pm 0,010$	30,721	23,1268	100,03
	59,467			
	59,477			
	59,463			
$0,016$	$59,469 \pm 0,007$	30,794	23,1817	100,27
	$59,5165^0$	$30,7175^0$	23,1242	100,02
	$\pm 0,039$	$\pm 0,0575$	$\pm 0,0433$	$\pm 0,19$

Es ergibt zwischen den gefundenen Abweichungen eine Differenz von $\pm 0,0575$, welche bei der $\pm 0,0433$ Grm. Zucker in 100 C.C. oder Trockensubstanz entspricht. Es ist also der Einstellungsfehler des Instruments (0,04%) zu berücksichtigen. Von einem individuellen Fehler

kann daher beim Wild'schen Apparat **kaum** die Rede sein, besonders da auch die Reihenfolge der **Beobachter**, geordnet nach zunehmender Winkelablesung, keine **Uebereinstimmung** zeigt. Man hatte nämlich

Röhre mit Wasser W. K. L. T. B.

Röhre mit Zucker B. W. T. D. K.

Die nachstehende *Tabelle I* enthält nun **die Resultate der Polarisationen sämtlicher Rüben-Rohzucker**, welche zu den Raffinirungs-Versuchen dienten. In Bezug auf dieselbe ist noch Folgendes zu bemerken:

1) Zu den Bestimmungen mittelst der verschiedenen Saccharimeter wurde in der Regel für jedes Instrument eine besondere Quantität des Rohzuckers abgewogen; die sich zeigenden Differenzen in den Resultaten **schliessen** daher noch eine etwaige Ungleichheit der Substanz ein. Die aus verschiedenen Theilen des Fasses entnommenen und gut gemischten Proben waren in 2 Pfd.-Flaschen **befindlich**, und aus diesen wurde die abzuwiegende Substanz aus der Mitte geschöpft. Bei längerem Stehen der Flaschen **und** zeitweisem Oeffnen derselben konnte der Zucker an der **Oberfläche** Wasser verlieren, während umgekehrt in den **untern** Partien sich Feuchtigkeit ansammelte, wie das Aussehen der Masse zu erkennen gab. Dass ein mehrwöchentliches Lagern der Flaschen in der That eine Verschiedenheit **im** Zuckergehalt der aus denselben entnommenen Proben **bedingt**, zeigt ein Versuch, welcher mit dem Rohzucker No. 5 **angestellt** wurde. Man erhielt:

a) Probe oben aus der Flasche	94,0	p.C. Zucker
b) Probe aus der Mitte	93,8	"
c) Probe unten aus der Flasche	93,7	"

Hierdurch würde sich der mögliche Fehler der Probe zu 0,1 bis 0,3 p.C. ergeben.

2) Die Polarisationen sind ausser von mir noch von Herrn Ingenieur Lotman aus Amsterdam vorgenommen worden. In den meisten Fällen fielen die Resultate sehr schön übereinstimmend aus, und es liefert daher die Tabelle einen Beweis, dass die oben ermittelten verschiedenen Fehler mit welchen die saccharimetrischen Bestimmungen behaftet

gegenseitig aufheben. Zieht der höchsten und niedrigsten ekers, und nimmt das Mittel h dafür die Zahl 0,97. *Es lässt der Schluss ziehen, dass die Ge- m Zuckerbestimmungen überhaupt ie Beobachter, verschiedene Instru- nabegriffen, im Durchschnitt auf p.C.*

den Polarisationen der inver- mittel aller 33 Versuche die Zahl immer bloss das Soleil'sche en.

ie die Tabelle zeigt, nur in den directen Polarisation erheblich fert, ein Beweis, dass die Roh- oder nur sehr wenig linksdrehen- den meisten Fällen liegen die beobachtungsfehler, und selbst bei sind dieselben nicht so gross, dass tzucker mit Sicherheit berechnet as hat eine directe Prüfung auf ommer'schen Probe gezeigt, dass uckern ganz fehlte, und bei den Menge vorhanden war.

a Beitrag zu der Tabelle bilden letzten Columnen. Die eine ent- Rohzucker in Magdeburg festge- e andere diejenigen, welche sich er in Köln ergaben. Diese letztern 1866 von Herrn Steuerrath Flei- uiker Kirchner bestimmt worden. n Lotman und mir im August und lt worden sind, so muss sich aus hlen erschen lassen, ob die Zucker sern eine wesentliche Veränderung

Im Allgemeinen zeigt sich, dass

T a b
Polarisationen sä

Nummer des Rohzuckers	Sacharimeter von Wild (Landolt)	Sacharimeter von Ventske (Landolt)	Sacharimeter von :			
			(Landolt)		(Lotman)	
			Direct	Invertirt	Direct	Inve
1.		94,5	95,7	95,0	95,2	95
2.		93,4	92,8	93,0	93,0	93
3.	94,9	94,5			93,0	93
4.	93,5	92,4	93,3	93,0	92,0	92
5.	94,7	94,0			95,0	94
6.	93,9	92,3	93,0	93,1	93,5	93
7.	92,9	92,1	91,9	91,8	91,8	91
8.	93,9	93,7	93,0	93,4	93,7	93
9.		93,5	93,7	93,6	93,6	93
10.		91,9	92,0	92,0	92,0	91
11.	93,6	92,1			93,5	93
12.	94,4	93,9	93,9	93,9	93,7	93
13.	91,9	91,8	91,8	92,1	92,0	91
14.	93,1	92,1	92,7	92,0	90,5	91
15.		92,5	93,3	92,0	94,0	93
16.		91,8			91,2	91
17.	92,9	92,5			92,8	92
18.	94,3	93,5			94,0	93
19.		92,7	92,7	92,7	92,5	92
20.	93,4	92,9	93,2	93,0	93,0	93
21.	93,9	93,6	93,4		93,5	93
22.	92,6	90,5	90,9	90,0	93,0	91
23.	90,3	90,4			91,0	91
24.		92,2			93,3	93
25.		92,1			92,0	92
26.	90,5	90,6	90,6	90,0	91,0	91
27.		91,0	91,8	92,0	90,6	91
28.		91,5	92,5	92,5	92,0	92
29.	90,7	89,4	90,3	89,4	89,0	89
30.		91,7	91,3	91,9	91,0	91
31.	91,0	89,7	90,3	89,2	90,5	90
32.		89,3	89,4	88,9	89,5	89
33.		86,6	86,8	86,9	86,7	86

*) In Betreff der Marken der Zucker müssen wir auf das (

vertirt	Polarisation bei der Ankunft der Zucker in Köln	In Magdeburg festgestellte Polarisation
95,0	95,0	96,1
93,0	93,2	93,2
94,3	94,5	94,7
93,5	92,9	92,6
94,4	94,1	94,5
93,1	94,0	95,6
92,0	92,4	93,6
93,5	93,0	94,4
93,5	94,7	96,5
92,0	92,1	92,7
93,1	93,1	93,1
94,0	93,5	93,5
92,0	91,3	93,2
92,0	92,0	93,2
93,7	92,5	94,0
91,8	92,5	92,9
93,0	92,3	92,7
93,4	93,8	94,1
93,0	93,2	93,4
93,0	92,7	94,2
93,0	93,5	94,1
91,8	92,7	94,7
90,7	90,0	90,6
93,8	93,4	94,6
92,5	92,8	94,0
90,0	90,1	90,5
91,3	91,5	93,7
92,4	91,4	91,8
89,5	90,4	91,7
92,0	92,9	92,3
89,6	90,2	91,4
89,0	90,6	90,7
87,0	88,4	86,6

die Polarisationen mit der Zeit etwas abnehmen, doch sind die Differenzen in der Mehrzahl der Fälle innerhalb des oben angegebenen Beobachtungsfehlers von 1 p.C. Eine Verminderung des Zuckergehalts könnte hervorgebracht werden entweder durch Anziehen von Wasser oder durch theilweise Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zeigen, dass eine solche Veränderung wenigstens in der Zeit von ungefähr einem halben Jahre jedenfalls nur in sehr unbedeutendem Grade vor sich geht.

Das Original enthält weiter eine Reihe von Versuchen über die Zuckerbestimmung durch Titiren mittelst Fehling'scher Kupferlösung (10 C.C. derselben entsprachen 0,05 Grm. Invertzucker = 0,0475 Grm. Rohrzucker), wobei als zweckmässig erkannt wurde, zum Erkennen der Vollendung der Reaction einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen angesäuerter Ferrocyankaliumlösung zusammen zu bringen. An der Berührungsstelle entsteht, solange noch Kupferoxyd zugegen ist, eine feine braune Linie. Die Inversion der Rohrzuckerlösungen geschah durch 10 Minuten langes Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ Volum starker Salzsäure auf 70 bis 80° C. Aus der Vergleichung des Titerverfahrens mit der Polarisation ergab sich folgendes:

Die Titirung lässt den Zuckergehalt verdünnter Lösungen schärfer bestimmen als die Polarisation, indem der mögliche Fehler von 0,1 C.C. 0,03 Grm. Zucker im Liter entspricht, während bei der letztern im günstigsten Falle die Genauigkeit, wie früher angegeben, bloss 0,15 Grm. beträgt. Wenn es sich daher darum handelt, sehr schwache Zuckerlösungen zu untersuchen, wie Rübensäfte, diabetischen Harn u. dergl., so wird die Titirung vorzuziehen sein. Will man jedoch mit Hilfe der Fehling'schen Flüssigkeit feste Substanzen, z. B. Rohrzucker, prüfen, so ist man genöthigt, sehr verdünnte Lösungen derselben herzustellen, und in diesem Falle haben die bei der Titirung vorkommenden Fehler einen grossen Einfluss auf die Berechnung des Zuckergehalts der Trockensubstanz. Man könnte zwar durch Anwendung einer grössern Menge Kupferlösung als 10 C.C. diese Fehler vermindern, indess ist für solche Prüfungen unzweifelhaft die Polaris-

ger. Indess können auch hier mit Hilfe der Fehling'schen Resultate erhält als mit dem ie namentlich bei den Syrupen Rohrzucker und Invertzucker er optisch-activer Körper, z. B. organische Säuren enthalten. Es dung des Clerget'schen Inver- substanzen oft confuse Resultate, tlich den Invertzuckergehalt mit estimmen lässt, da die bei der e nicht auf die Kupferlösung ein- r findet sich in dem Kapitel über

Salze in den Rohzuckern.

er sind ganz vorwiegend Verbin- iedenen organischen Säuren, von ntlich Oxalsäure, Aepfelsäure und n hat. Werden die Zucker im so bleibt ein weisser, in Wasser er beinahe vollständig aus kohlen- der Regel nur sehr kleine Mengen Natron und Kalk enthält.

er Rückstand, welchen ein Zucker terlässt, als dessen Aschengehalt ung gebracht; allein es ist klar, e wirkliche Menge der im Zucker organischen Salze ausdrückt, son- us denselben entstandenen kohlen- daher diese Zahlen bloss zu rela- Salzgehalts verschiedener Zucker

t das Veraschen der Zucker unter

ns für Rübenzucker. Ind. Bd. 14, p. 188.
Die Untersuchung und Fortschritte auf dem
abrikation von Scheibler und Stammer,

Zusatz von concentrirter Schwefelsäure vor, wodurch die Verbrennung rascher von statten geht. Hierbei bleiben als Rückstand schwefelsaure Salze, und man erhält den Aschengehalt um ungefähr $\frac{1}{10}$ höher als nach der ersten Methode. Da das Aequivalent der Schwefelsäure mit dem der organischen Säuren schon mehr übereinstimmt als das der Kohlensäure, so werden die nach dem Scheibler'schen Verfahren erhaltenen Zahlen den wirklichen Werthen etwas näher stehen, allein den wahren Salzgehalt geben dieselben selbstverständlich ebenfalls nicht an und sind daher wieder nur zu relativen Vergleichen brauchbar.

Eine in der Praxis anwendbare Methode zur unmittelbaren Bestimmung der organischen Salze in den Rohzuckern, Melassen u. s. w. lässt sich kaum ausfindig machen, dagegen war es möglich, folgenden indirecten Weg einzuschlagen.

Wie schon oben bemerkt, enthalten die organischen Salze fast sämmtlich Kali, verbunden mit Oxalsäure, Aepfelsäure u. s. w. Diese Säuren lassen sich sämmtlich mit Bleiessig ausfällen, und zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so enthält das Filtrat die freien Säuren, die wenn sie mit Kali neutralisirt werden, die Salze des Rohzuckers ziemlich genau darstellen. Bestimmt man durch einige Versuche, wie viel kohlen saures Kali eine bestimmte Gewichtsmenge der eingedampften Masse beim Veraschen hinterlässt, so wird man mit Hilfe dieser Zahl umgekehrt aus dem Glührückstand eines Zuckers dessen Gehalt an organischen Salzen berechnen können.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde nicht unmittelbar Rohzucker, sondern des grössern Salzgehalts wegen ein aus demselben dargestellter Syrup benutzt, und 2 Pfund davon in Arbeit genommen. Den Niederschlag mit Bleiessig behandelte man selbstverständlich so lange mit Wasser, bis jede Spur von Zucker aus demselben entfernt war. Die nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene saure Flüssigkeit wurde genau mit Kalilauge neutralisirt, zum Theil eingedampft, und über Knochenkohle, die vorher mit Salzsäure ausgezogen worden war, filtrirt. Nach dem vollständigen Verdunsten auf dem Wasserbade blieb ein schwach gelblich

stand. Derselbe war an der wässerigen Lösung liessen in Reactionen Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure blieb zweifelhaft, etwas Chlor und Spuren von Phosphor dienten zu folgenden Bestimmungen.

1000 bis zum Constantwerden des Gewichts hinterliessen beim Einäschern kohlen- saures Kali. 1000 gaben 1,0650 Grm. hinterliessen 1,7840 Grm. kohlen-

In diesen Versuchen die Menge organischen Theil beim Glühen zurückbleibt, entspricht, so ergibt sich

zu 2,04 Gewth.
2 „ 2,05 „
3 „ 1,98 „

Man kann annehmen, dass die Rohzuckers und der Melassen beim Glühen kohlen- saures Kali zurück-

bleibt im Platintiegel eingeäschert, so vollständige Verbrennung der Kohle vorausgesetzt, da dieselbe zuletzt von den Asche abgeräumt wird. Man kann diesem Uebelstand bloss verkohlt, die Masse mit Kohle für sich verbrennt. Die wässerige Asche in den Platintiegel zurückgebracht, gegläut werden. Dieses Verfahren ist besser als das erstere.

Man kann auch die Menge von kohlen- sauren Salzen der Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure berechnen, hinterlassen müssen.

Bestimmt man, wie diess bei den untersuchten Zuckern stets geschah, den Aschengehalt durch einfaches Glühen im offenen Platintiegel bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, so kann in Folge des langen Erhitzens ein Theil des entstandenen kohlensauren Kalis sich verflüchtigen. Dass diess in der That der Fall ist, zeigt sich daraus, dass eine Bunsen'sche Gasflamme in den vom Tiegel aufsteigenden heissen Luftstrom gehalten, eine intensiv violette Kalifärbung annimmt. Um die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers zu ermitteln und denselben corrigiren zu können, wurde der Gewichtsverlust, welchen der Salzrückstand bei verschiedenem Glühen erleiden kann, durch einige besondere Versuche ermittelt, welche die nachstehenden Resultate ergeben haben:

1) 1,4798 Grm. Rohzucker No. 33 wurden im Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner bei möglichst schwacher Glühhitze eingeäschert, was in 35 Minuten geschehen war. Der Rückstand wurde sodann wiederholt geglüht und gewogen.

Gewicht des Rückstands nach dem

Einäschern	0,0347 Grm.	0,0012 Grm.
Nach $\frac{1}{4}$ stündigem weitem Glühen	0,0335	0,0010 "
" " " "	0,0325	0,0010 "
" " " "	0,0315	"

2) 3,0090 Grm. desselben Rohzuckers liessen sich in Zeit von 45 Minuten vollständig verbrennen. Die Asche wurde sodann weiter geglüht.

Gewicht der ursprünglichen Asche	0,0695 Grm.	0,0025 Grm.
Nach $\frac{1}{4}$ stündigem weitem Glühen	0,0670	0,0028 "
" " " "	0,0642	0,0027 "
" " " "	0,0615	0,0020 "
" " " "	0,0595	0,0020 "
" " " "	0,0575	0,0045 "
" " " "	0,0530	0,0080 "
" " " "	0,0450	0,0060 "
" " " "	0,0390	"

3) 2,946 Grm. Rohzucker (No. 20) hinterliessen:

Verflüchtigung

- - 0,0450 Grm.
 uhen 0,0395 " 0,0055 Grm.

kennen, dass die Verflüchtigung
 ntität ziemlich genau der Dauer
 und dass dieselbe in um so be-
 ndet, je grösser die Masse des

hlen liess sich folgende Tabelle
 che verschiedene Quantitäten der
 erleiden können, aufstellen. Sie
 halten, welche bei den später an-
 der Rohzucker auftraten.

Verflüchtigung beim Glühen in

1 Stunde	1½ Stunde	2 Stunden
0,004 Grm.	0,006 Grm.	0,008 Grm.
0,004 "	0,007 "	0,008 "
0,005 "	0,008 "	0,010 "
0,006 "	0,009 "	0,012 "
0,007 "	0,011 "	0,015 "
0,008 "	0,013 "	0,017 "
0,010 "	0,015 "	0,019 "
0,010 "	0,016 "	0,020 "

henden Rohzuckern wurden stets 2
 welche 0,02 bis 0,06 Grm. Glührück-
 em man die bis zum vollständigen
 thige Zeit notirte, konnte man nach
 Verlust durch Verflüchtigung wenig-
 en. Diese Correction ist in manchen
 ngen Quantität der Aschen gar nicht
 erliessen beispielsweise 2,7705 Grm.
 der Verbrennung 0,0305 Grm. =
 die Dauer der Einäscherung 1 Stunde
 ssen während dieser Zeit ungefähr
 achtigt haben, das corrigirte Gewicht
 55 Grm., entsprechend 1,28 p.C.
 h aus corrigirtem Aschengehalt die Menge

Bestimmt man, wie diess bei den untersuchten Zuckern stets geschah, den Aschengehalt durch einfaches Glühen im offenen Platintiegel bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, so kann in Folge des langen Erhitzens ein Theil des entstandenen kohlensauren Kalis sich verflüchtigen. Dass diess in der That der Fall ist, zeigt sich daraus, dass eine Bunsen'sche Gasflamme in den vom Tiegel aufsteigenden heissen Luftstrom gehalten, eine intensiv violette Kalifärbung annimmt. Um die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers zu ermitteln und denselben corrigiren zu können, wurde der Gewichtsverlust, welchen der Salzrückstand bei verschieden langem Glühen erleiden kann, durch einige besondere Versuche ermittelt, welche die nachstehenden Resultate ergeben haben:

1) 1,4798 Grm. Rohzucker No. 33 wurden im Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner bei möglichst schwacher Glühhitze eingeäschert, was in 35 Minuten geschehen war. Der Rückstand wurde sodann wiederholt geglüht und gewogen.

Gewicht des Rückstands nach dem		Verflüchtigung	
Einäschern	0,0347 Grm.		
Nach $\frac{1}{4}$ stündigem weitem Glühen	0,0335	"	0,0012 Grm.
"	0,0325	"	0,0010 "
"	0,0315	"	0,0010 "

2) 3,0090 Grm. desselben Rohzuckers liessen sich in Zeit von 45 Minuten vollständig verbrennen. Die Asche wurde sodann weiter geglüht.

Gewicht der ursprünglichen Asche		Verflüchtigung	
Nach $\frac{1}{4}$ stündigem weitem Glühen	0,0695 Grm.		
"	0,0670	"	0,0025 Grm.
"	0,0642	"	0,0028 "
"	0,0615	"	0,0027 "
"	0,0595	"	0,0020 "
"	0,0575	"	0,0020 "
"	0,0530	"	0,0045 "
"	0,0450	"	0,0080 "
"	0,0390	"	0,0060 "
3) 2,946 Grm. Rohzucker (No. 20) hinterliessen:			

Verflüchtigung

. . . 0,0450 Grm.
 ühen 0,0395 " 0,0055 Grm.

kennen, dass die Verflüchtigung
 antität ziemlich genau der Dauer
 , und dass dieselbe in um so be-
 ndet, je grösser die Masse des

hlen liess sich folgende Tabelle
 che verschiedene Quantitäten der
 erleiden können, aufstellen. Sie
 halten, welche bei den später an-
 der Rohzucker auftraten.

Verflüchtigung beim Glühen in

1 Stunde	1½ Stunde	2 Stunden
0,004 Grm.	0,006 Grm.	0,008 Grm.
0,004 "	0,007 "	0,008 "
0,005 "	0,008 "	0,010 "
0,006 "	0,009 "	0,012 "
0,007 "	0,011 "	0,015 "
0,008 "	0,013 "	0,017 "
0,010 "	0,015 "	0,019 "
0,010 "	0,016 "	0,020 "

henden Rohzuckern wurden stets 2
 welche 0,02 bis 0,06 Grm. Glührück-
 em man die bis zum vollständigen
 thige Zeit notirte, konnte man nach
 Verlust durch Verflüchtigung weni-
 en. Diese Correction ist in manchen
 ngen Quantität der Aschen gar nicht
 erliessen beispielsweise 2,7705 Grm.
 h der Verbrennung 0,0305 Grm. =
 die Dauer der Einäscherung 1 Stunde
 ssen während dieser Zeit ungefähr
 üchtigt haben, das corrigirte Gewicht
 55 Grm., entsprechend 1,28 p.C.
 h aus corrigirtem Aschengehalt die Menge

30 Landolt: Ueber die Analyse der Rohzucker und Syrupe.

der im Rohzucker vorhandenen *organischen Salze* zu berechnen, waren die *erhaltenen Zahlen einfach zu verdoppeln* *).

Diese Rechnung liess sich ohne Bedenken bei sämtlichen Rohzuckern vornehmen, da die Asche stets fast ganz aus kohlensaurem Kali bestand. Unlösliche unorganische Bestandtheile (*Sand*), welche das Gewicht des Glührückstands vermehrt hätten, waren nur bei dem Rohzucker No. 27 in bestimmbarer Menge vorhanden. Sie betrug hier 1 p.C. und wurde bei der Berechnung der organischen Salze in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung des durch die mögliche Verschiedenheit der Proben entstehenden Fehlers wurde der Zucker No. 5 wiederholt auf seinen Salzgehalt untersucht. Man erhielt:

Versuch	Zur Aschen- Bestimmung angewandte Menge Zucker	Erhaltener Glüh- Rückstand	Glüh- Rückstand in p.C.	Dauer des Glühens Stunden	Verlust durch Ver- flüchtigung	Corrigirter Glüh- Rückstand	Corrigirter Glührückstand in p.C.	Organische Salze in p.C.
1.	3,3415	0,0435	1,30	1 1/2	0,009	0,0525	1,57	3,14
2.	2,5327	0,0355	1,40	1	0,005	0,0405	1,60	3,20
3.	3,4830	0,0390	1,12	1 1/2	0,009	0,0480	1,38	2,76
4.	2,5375	0,0300	1,18	1 1/4	0,007	0,0370	1,46	2,92
		Mittel	1,25				1,50	3,00

Fehler der Probe $\pm 0,14$ $\pm 0,11$ 0,22 p.C.

Die Resultate der Salzbestimmungen der 33 Rohzucker sind in Tabelle III angegeben.

C. Bestimmung des Wassergehalts der Rohzucker.

Der Gehalt an Wasser ist bei sämtlichen Rohzuckern durch directes Austrocknen bei einer Temperatur von 55 bis 60° C. bestimmt worden. Es diente hierzu ein Luftbad mit Bunsen'schem Regulator. Gewöhnlich wurden 2 bis 3 Grm. der Zucker angewandt und dieselben, da sie namentlich im getrockneten Zustande äusserst hygroskopische Körper sind, stets zwischen zwei Uhrgläsern gewogen. Wie zwei vor-

*) Wendet man das Scheibler'sche Einäscherungsverfahren mit Schwefelsäure an, so ist das Gewicht des Rückstandes mit 2,52 zu multipliciren.

war die Entwässerung in Zeit

keine weitere Gewichtsver-
mess man meistens die Proben
in Luftbade stehen.

wegen Ungleichartigkeit der an-
alysebestimmung zu ermitteln,
bei verschiedenen Prüfungen

2,22 — 2,24 — 2,18 p.C. er-
halten die Wasserbestimmungen an-
schließend zu $\pm 0,03$ p.C. gesetzt

Rohzucker ist ferner noch auf
zu prüfen, nämlich durch Bestim-
mung des für das Ventzke'sche
Normalgewicht, welche 26,048 Grm.
betragt. Es dienten dazu zwei gut
vom Mechaniker Geissler in
Berlin, deren Theilung die dritte
und die vierte schätzen liess.

Die einer reinen Zuckerlösung von
bekannter Dichtigkeit geprüft. Die Correction
von 17,5° C. entnahm man aus
einer Tabelle, und berechnete die
Substanz, resp. den Wassergehalt
(s. 27).

Die indirecten Wasserbestimmungen,
welche sehr häufig angewandt werden,
bestehen darin, dass die ersteren in allen
Fällen, und zwar im Mittel um 0,44 p.C.
höher einzusehen, darin, dass die Salze
specifisch schwerer als der reine
Zucker der Ventzke'schen Normallösung
sind. Um den richtigen Wassergehalt

Rübenzucker. Ind. 1861, p. 34. — Stam-
mfabr. p. 63.

Rübenzucker. Ind. 1861, p. 32. — Stam-

zu finden, hat man demnach bei Rohzucker den durch die Spindel ermittelten Werth um 0,4 p.C. zu vermehren.

Die folgende Tabelle II enthält eine Vergleichung zwischen den directen und indirecten Wasserbestimmungen.

D. Bestimmung der unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker.

Die unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker bestehen zum Theil aus unorganischen Salzen, ferner Cellulosefasern aus den Rüben, hauptsächlich aber aus Körpern, welche nur zufällig in die Masse gelangt sind, wie Sand, kleinen Holzsplittern u. s. w. Die Gesamtmenge dieser Stoffe war in den untersuchten Zuckern stets nur eine ausserordentlich kleine, sie schwankte, wie die nachfolgenden Bestimmungen zeigen, zwischen 0,019 bis 0,035 p.C. Es erschien daher überflüssig, bei jedem einzelnen Zucker die Qualität dieser Stoffe zu ermitteln, besonders da zu den Versuchen grosse Mengen Materials in Arbeit genommen werden mussten und die Filtrationen eine sehr lange Zeit in Anspruch nahmen. Behufs der Rendements-Berechnungen war es vollkommen hinreichend, die Durchschnittsquantität der unlöslichen Stoffe in den 6 verschiedenen Classen der Rohzucker, welche mit den Nummern 15, 14, 13, 12, 11, 9 des holländischen Standards bezeichnet sind, zu ermitteln, und schliesslich noch eine Gesamtdurchschnitts-Bestimmung auszuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Zucker jeder Classe genau in dem nämlichen Gewichtsverhältniss mit einander gemengt, in welchem sie in die Fabrikation eingingen, und auf dieselbe Weise eine Gesamtmischung aller Zucker hergestellt. Von jeder der so bereiteten Mischungen wog man sodann eine bestimmte Quantität (300 bis 400 Grm.) ab, behandelte mit Wasser und sammelte die unlöslichen Stoffe auf einem kleinen, zuvor bei 100° getrockneten und gewogenen Filter. Diese Operation ist nur ausführbar, wenn die Zuckerlösungen sehr stark verdünnt werden; es wurden dieselben auf ein Volum von ungefähr 10 Litern gebracht und die Flüssigkeit aus Glasballons mittelst selbstthätiger Nachgiess-Vorrichtungen auf die Filter fliessen gelassen *). Das kürzer erscheinende Verfahren, die

*) Die Trichter waren mit Piccard'scher Ansatzröhre versehen.

II.

en	Wassergehalt aus dem spec. Gew. berechnet in p.C.	Differenz zwischen der directen und indirecten Wasser- bestimmung
	1,43	0,58
	1,74	0,59
	2,24	0,22
	2,55	0,72
	2,04	0,18
	2,95	0,40
	2,55	0,21
	2,04	0,78
	2,35	0,22
	2,24	0,80
	2,75	0,18
	1,74	0,59
	3,25	0,28
	2,55	0,57
	2,35	0,45
	2,04	0,57
	2,45	0,24
	1,64	0,61
	2,05	0,21
	2,75	0,36
	2,14	0,55
	2,55	0,44
	3,55	0,46
	2,55	0,27
	3,25	0,26
	3,25	0,41
	1,84	0,63
	2,24	0,36
	3,65	0,04
	2,75	0,60
	3,35	0,46
	2,55	0,49
	3,35	0,70

Decantiren zu sammeln, war der
asern wegen nicht anwendbar.

Schliesslich wurde mit reinem Wasser ausgessst, die Filter bei 100° getrocknet und in geschlossenen Glasröhren gewogen. Die Resultate dieser Bestimmungen waren folgende:

Classe der Rohzucker nach dem holländischen Standard	Angewandte Menge der Zucker- Mischung	Erhaltene Menge unlöslicher Bestandtheile	Unlösliche Bestandtheile in p.C.
15	316,0 Grm.	0,0606 Grm.	0,0192
14	493,6 "	0,0775 "	0,0157
13	453,0 "	0,0938 "	0,0207
12	398,4 "	0,1025 "	0,0257
11	468,0 "	0,1665 "	0,0356
9	420,0 "	0,1475 "	0,0351
Gesamt-Mischung aller Zucker	1000,0 "	0,2380 "	0,0238

Die Durchschnittsmenge der unlöslichen Bestandtheile, berechnet aus den erhaltenen Zahlen für die einzelnen Rohzuckerclassen nach dem Verhältniss, in welchem sie in der Gesamtmischung vorhanden waren, beträgt 0,0227, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen Durchschnittsmenge 0,0238 nahe übereinstimmt.

Die Ursache, wesshalb die Zucker der elften Gruppe mehr unlösliche Stoffe ergaben, als die sonst tiefer stehenden der neunten, liegt in dem schon früher bemerkten starken Sandgehalt des dieser Gruppe zuertheilten Zuckers No. 27.

Die folgende Tabelle III enthält endlich die Gesamt-Zusammensetzung aller Rohzucker. Zu den nicht ermittelten Stoffen, welche die Ergänzung zu 100 bilden, gehört der Invertzucker, die unlöslichen Bestandtheile, die Farbstoffe, Asparaginsäure und wahrscheinlich noch einige bis jetzt nicht näher nachgewiesene organische Substanzen. Die Summe dieser Körper ist, wie die Tabelle zeigt, stets nur eine sehr kleine, sie steigt selten über 2 p.C.

II. Analyse der Farine.

Zur Untersuchung der zwei Farinsorten, welche bei der Raffinirung sich ergeben hatten, wurden, da sie ganz die nämlichen Bestandtheile enthielten wie die Rohzucker, die

III.

	Organische Stoffe p. C.	Wasser p. C.	Nicht ermittelte Stoffe p. C.	Die Rohzucker sind fabricirt in den Monaten
9	1,6	2,0	1,4	Decbr. 65
0	2,0	2,3	2,7	Novbr. 65
3	2,3	2,5	0,9	Decbr. 65
5	2,4	3,3	0,8	Januar 66
4	3,1	2,2	0,3	Februar 66
1	2,3	3,4	1,2	Decbr. 65
0	3,7	2,8	1,5	Oktober 65
5	3,0	2,8	0,7	do.
5	2,0	2,6	1,9	Decbr. 65
2,0	3,3	3,0	1,7	Novbr. 65
3,1	3,0	2,9	1,0	do.
4,0	3,0	2,3	0,7	Decbr. 65
2,0	2,4	3,5	2,1	Januar 66
2,0	3,2	3,1	1,7	März 66
93,7	2,6	2,8	0,9	Januar 66
91,8	2,9	2,6	2,7	Novbr. 65
93,0	3,5	2,7	0,8	Februar 66
93,4	2,9	2,3	1,4	März 66
93,0	2,3	2,9	1,6	Novbr. 65
93,0	3,7	3,1	0,2	Februar 66
93,0	3,3	2,7	1,0	Novbr. 65
91,6	3,0	3,0	2,4	Februar 66
90,7	4,6	4,3	0,4	Oktober 65
93,8	2,1	2,8	1,3	März 66
92,5	2,4	3,5	1,6	do.
90,0	4,3	3,7	2,0	Januar 66
91,3	5,1	2,5	1,1	März 66
92,4	3,5	2,6	1,5	do.
89,5	4,0	3,7	2,8	Januar 66
92,0	2,8	3,4	1,8	Februar 66
89,6	4,3	3,8	2,3	März 66
89,0	6,3	3,0	1,7	do.
87,0	6,2	4,1	2,7	März 66

Methoden benutzt. Es ergab sich
ung:

Farin No.	Rohrzucker	Salze	Wasser	Nicht ermittelte Stoffe
1.	90,5	7,2	2,0	0,3
2.	89,4	8,3	2,1	0,2

III. Analyse der Syrupe.

Die Untersuchung der 6 Syrupe, mit welchen die Raffinierungs-Arbeiten abgeschlossen wurden, haben nachstehende Resultate geliefert.

A. Zuckerbestimmungen.
Dieselben wurden zunächst durch Polarisation von

Syrup No.	Sacharimeter von Ventzke (Landolt)	Sollé'sches Sacharimeter (Landolt)		Lotman u. Landolt direct	non Mitt
		direct	invertirt		
1.	59,2	59,5		59,0	
2.	58,5	59,2		58,8	
3.	57,0	56,8	54,5	56,8	
4.	55,7	55,6	55,9	55,8	
5.	58,1	57,6	55,2	58,0	
6.	52,1	51,6	49,8	51,5	

Die Polarisation kann indess bei Syrupen und diesen Rohzuckergehalt nur annähernd richtig ergeben. Invertzucker, Asparaginsäure, organische Salze u. s. Summe dieser störenden Stoffe zeigt Linksdrehung u. daher den Rohzuckergehalt zu klein finden. Noch in Behandlung mit Salzsäure die Säuren der organischen zum Theil nach links drehen. Da alle diese Stoffe dem Klären mit Bleiessig besaßen, war es erforderlich, den halben Normalgehalt zu geben. Behufs der Inversion wurde Filtriren über Knochenkohle eingeführt.

Erwärmen kein Kupferoxydul
 die Zuckerbestimmung durch
 hieden vorzuziehen. Sollten
 ganz unmöglich wäre, noch
 Stoffe enthalten, welche eben-
 ucirend einwirken, so würde
 rtzucker etwas zu gross und
 halt zu klein ausfallen. Man
 das Titrirverfahren auf keinen

n der Syrupe wurden mit Hilfe
 eit auf die früher angegebene
 zunächst die dargestellte zucker-
 ierauf nach vorgenommener In-
 rsuch gab den Gehalt an Invert-
 auf den Rohrzucker berechnen.

Zuckermenge in p.C.	Titrirung nach der Inversion		
	Syrup in 100 C.C. Lösung	Verbrauchte Zuckerlösung für 10 C.C. Fehling'scher Flüssigkeit	Rohrzucker- gehalt in p.C.
86	0,4763	15,7 C.C.	61,75
88	0,5170	14,5 "	61,58
93	0,4864	16,0 "	59,11
98	0,5498	14,3 "	58,35
111	0,6699	11,4 "	60,19
161	0,3600	23,6 "	54,38

10 C.C. Fehling'scher Lösung ver-
 zuckerlösung ist stets das Mittel von
 enden Versuchen.

abelle enthält eine Vergleichung der
 tenen Zuckermengen mit den mittelst

Da die ersteren entschieden als
 hten sind, so ergibt sich demnach,
 ei Syrupen beträchtlich zu niedrige
 Die Differenz beträgt wie ersichtlich

Syrup No.	Rohrzuckergehalt		Differenz
	Titration	Polarisation	
1.	61,8 p.C.	59,2 p.C.	2,6
2.	61,6 "	58,8 "	2,8
3.	59,1 "	56,8 "	2,3
4.	58,4 "	55,7 "	2,7
5.	60,2 "	58,0 "	2,2
6.	54,4 "	51,6 "	2,8

B. Salzbestimmungen.

Behufs derselben wurde der Syrup in einer Platinschale verkohlt, der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung, nachdem die zurückgebliebene Kohle zunächst im Platintiegel verbrannt worden war, in demselben abgedampft. Da hierbei die Masse nur ganz kurze Zeit in Glühhitze sich befand, so war keine Verflüchtigung des Salzurückstandes zu befürchten. Durch Verdoppelung der erhaltenen Aschenmenge wurde, wie früher angegeben, der Gehalt an organischen Salzen berechnet.

Syrup No.	Angewandte Substanz (Gramm)	Erhaltener Glüh- Rückstand (Gramm)	Glüh-Rückstand in p.C.	Organische Salze, p.C.
1.	4,2260	0,3990		
2.	6,0180	0,6025	9,44	18,88
3.	5,6600	0,5920	10,01	20,02
4.	6,1935	0,6325	10,46	20,92
5.	6,2710	0,6200	10,21	20,42
6.	7,9400	0,7915	9,89	19,78
			9,97	19,94

C. Wasserbestimmungen.

Die genaue Wasserbestimmung der Syrupe wurde vorgenommen durch vollständige Austrocknung derselben. Diese Operation ist indess mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, da die zähen Massen beim Erwärmen nur äusserst schwer ihr Wasser verlieren. Es ist dabei durchaus nöthig, die Syrupe mit einer grösseren Menge reinen Quarzsandes oder grob zerstoßenen Glases zu mischen, um starke Vertheilung der Substanz zu bewirken. Erwärmt man im Luftbade, so dauert es auch wenn die Temperatur constant einige Grade über 100°

keine weitere Gewichtsver-
 ritt. Um die Operation zu
 Luftstrom über die in einem
 tet, indess hatten zwei nach
 suche keinen befriedigenden
 lich zur Anwendung des luft-
 es wurde zu diesem Zwecke
 uirt. Derselbe besteht aus
 nder von Kupferblech, durch
 risch eine weite Messingröhre
 auf beiden Seiten etwas vor-
 nern Cylinders ist geschlossen,
 einem starken abgeschliffenen
 eine Eisenplatte aufgelegt und
 eschraubt werden kann. Durch
 atschukring wird ein luftdichter
 zwischenraum der beiden Cylin-
 and dient als Dampfkessel. In
 zu trocknenden Substanzen ein-
 längliches Gefäss, welches mit
 gefüllt ist. An den beiden vor-
 ind Hähne angebracht, von wel-
 pumpe in Verbindung steht, der
 führt. Der äussere Cylinder hat
 Durchmesser, der innere 11 Zoll
 ser. Der Apparat liegt auf einem
 n und wird durch einen Bunsen'-

rden 1 bis 2 Grm. zwischen zwei
 n welchen sich grob zerstoßenes
 f durch Beifügen einiger Tropfen
 und gleichförmige Zertheilung der
 e dann die Uhrgläser in den Trocken-
 nit geschmolzenem Chlorealcium be-
 stellte die Luftverdünnung bis auf
 erdruck her. Das Wasser im Dampf-
 hnlichem Atmosphärendruck kochen

Während in diesem Apparate die Entwässerung anderer Substanzen sehr rasch von statten ging, bedurften dagegen die Syrupe immer noch einer sehr lange andauernden Behandlung. Wenn dieselben den Wassergehalt grösstentheils abgegeben hatten, wurde an Stelle des Chlorcalciums wasserfreie Phosphorsäure in den Trockenraum eingeführt und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis von Zeit zu Zeit ausgeführte Wägungen keinen weiteren Gewichtsverlust mehr anzeigten. Bei den Wägungen war es nöthig, die Uhrgläser sorgfältig bedeckt zu halten, da die ausgetrockneten Syrupe äusserst hygroskopische Körper sind. Die Wasserbestimmungen der 6 Syrupe sind mit einem Male ausgeführt worden; die Zeit, welche zur vollständigen Austrocknung nöthig war, betrug 4 Tage.

Es ergaben sich folgende Zahlen.

Syrup No.	Angewandte Substanz	Gewichtsverlust beim Trocknen	Wassergehalt in p.C.
1.	1,3165 Grm.	0,1875 Grm.	14,24
2.	1,1740 "	0,1720 "	14,65
3.	1,6896 "	0,2513 "	14,87
4.	1,4322 "	0,2557 "	17,85
5.	1,8735 "	0,3045 "	16,25
6.	1,5928 "	0,3345 "	21,00

Ausser diesen genauen Wasserbestimmungen sind ferner noch welche mit Hilfe der Spindel ausgeführt worden, und zwar nach der schon früher angegebenen Methode durch Auflösen von 26,048 Grm. des Syrups zu 100 C.C. Flüssigkeit und Bestimmung des specifischen Gewichts dieser letztern.

Wenn indess dieses Verfahren schon bei den Rohzuckern beträchtlich zu niedrige Werthe giebt, so muss das in noch höherem Grade bei den Syrupen der Fall sein, da hier der Gehalt an Salzen und anderen Stoffen, welcher die Störung bewirkt, noch viel grösser ist. Die nachstehenden Versuche zeigen, dass in der That das Araeometer den Wassergehalt der Syrupe um ungefähr 4 p.C. niedriger ergab, als die directen Trocknungsversuche.

oder alt pa	Wassergehalt durch Trocknen bestimmt p. C.	Differenz
	14,2	3,1
	14,7	4,2
	14,9	4,2
	17,9	4,2
2	16,3	4,1
6	21,0	4,4

tzung der Syrupe ist endlich

Salze	Wasser	Nicht er- mittelte Stoffe
18,9	14,2	3,2
20,0	14,7	1,8
20,9	14,9	3,1
20,4	17,9	1,1
19,8	16,3	1,6
19,9	21,0	3,1

II.

esäure und die Hydropara-
marsäure.

Von

Elasiwetz.

L. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
e Notiz: dies. Journ. **100**, 445.)

eigt, dass die, aus der Kaffeegerb-
säure mit der Zimmtsäure, Cumar-
e einer Reihe angehört, in der der
lied um ein Atom steigt.

hat Erlenmeyer in eine Hydro-
säure*), die Cumarsäure Zwen-
säure (Melilotsäure**), verwandelt,

42 Hlasiwetz: Hydrokaffeensäure und Hydroparacum-
Säuren, welche sich von den ersteren durch $+ H_2$ un-
scheiden.

Es war mir darum von Interesse, zu erfahren, ob die
Kaffeensäure und die Paracumarsäure ebenso leicht wie die
beiden genannten in Hydrosäuren überführt werden könne.
Der Versuch hat gezeigt, dass das der Fall ist.

Hydrokaffeensäure.
Erhält man Kaffeensäure mit Wasser und einer
messenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der
einem Kühlapparat verbunden ist, nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde
im schwachen Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffe-
säure vollendet. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit ist da-
farblos geworden, ist aber bei dem freien Alkali, was
hält, so empfindlich für den Sauerstoffzutritt, dass
dem Ende durch das Kühlrohr verdünnte Schwefelsäure
fliessen, und giesst die angesäuerte Lösung schnell
Schale vom Quecksilber ab.

Nach dem Erkalten zieht man die neue Säure m-
aus. Man verjagt den Aether, nimmt den syrupö-
stand in Wasser auf und lässt durch langsames Ver-
krystallisiren.

Bei der Leichtlöslichkeit der Hydrokaffeensäure
mehrere Tage, bis die grösste Menge diese Form
gehört. Die Krystalle sind dem rhombischen Sy-
saurem Geschmack, oft sehr schön ausgebildet, völlig farblos, von
Gehalt an Krystallwasser.

Ihre wässrige Lösung reducirt die Tron-
Kupferlöslichkeit und Silbersalpeter mit Leichtigkeit.
Sie wird von Bleizucker grün gefärbt. Diese grüne Färbung
Zusatz von Soda dunkel kirschroth.

Mit einem Alkali versetzt und der Luft dar-
die Lösung der Hydrokaffeensäure schwach
bräunlich. Wird sie hierbei grün, so ist die Säure
muss noch einige Male umkrystallisirt, und v-

omwasser färbt sie braun-
Dampft man ein, so hinter-
dunkelbrauner harzartiger
erhalten werden konnte.

essäure ergaben die Formel:

4.
orphe Salze zu geben. Mit
cium abgesättigte Lösungen
und trocknen gummiartig ein.
zung zu vermeiden, die con-
gefällt, die weissen Nieder-
knet. Sie sind von erdigem
en sehr elektrisch.

lben mit Eisenchlorid zusam-
elblau; bei einem Ueberschuss
res Silber wird sofort schwarz,
idet sich auf Zusatz von essig-
rothes Kupferoxydul aus.

30° getrocknet gaben 0,152 Grm.

30° getrocknet gaben 0,089 Grm.

1.

$C_9H_9Ba\Theta_4^*)$	Ger.
Ba 27,5	27,7

ederschlag, den Bleizuckerlösung
lösung hervorbringt, trocknet zu
eht zerrieben ein grau-grünliches
30° getrocknet der Formel

$(C_9H_9\Theta_4^{**})$.

hat demnach dieselbe empirische
re ***).

let sich bei der Reaction zwischen
eesäure constant eine kleine Menge
n reinen Zustande noch nicht dar-

stellen konnte, der sich in den letzten Mutterlaugen ansammelt, die sehr gefärbt sind und nicht mehr krystallisiren.

Er ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft seiner selbst sehr verdünnten Lösung, prächtig grasgrün zu werden, wenn man sie mit einer Spur freien Alkalis versetzt.

Diese Eigenschaft theilt er mit einer Verbindung, die sich neben Protocatechusäure bildet, wenn man Guajakharz mit Kalihydrat oxydirt. In der betreffenden Abhandlung*) ist für sie unter andern die Formel $C_9H_{10}O_3$, als möglich angeführt, die an eine Beziehung zur Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ denken liesse.

Ohne Zweifel ist sie die Protocatechusäure liefernde Substanz des Guajakharzes. Vielleicht kann ich später hierüber Genaueres mittheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch angeben, wie man sich grössere Mengen Kaffeesäure mit Leichtigkeit darstellen kann.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein *Extract. Coffeae alc.* und verzeichnet es in seiner Preislite mit 5 Thlr. 10 Sgr. das Pfund.

Dasselbe ist das beste Material für die Gewinnung der Kaffeesäure und überhebt aller umständlichen Vorarbeiten.

Ich nehme 50 Grm. dieses steifen Extracts, löse es in 100 bis 120 C.C. warmen Wassers, füge 50 Grm. festes Aetzkali hinzu und lasse in einem geräumigen Kolben, der mit einem Kühlapparat versehen ist, eine Stunde lang kochen. Dann wird der Inhalt in eine Schale geleert, mit etwa 200 C.C. Wasser nachgespült, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Aether dreimal ausgeschüttelt.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Kaffeesäure wird in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt.

50 Grm. Kaffee-Extract gaben mir 6 — 7 Grm. reiner Kaffeesäure.

*) Ann. d. Chem. 180, 353 u. dies. Journ. 97, 129 resp. 149.

arsäure.

hung der Paracumarsäure*)
at Herr Malin den im Vor-
r Kaffeesäure ausgeführten

cumarsäure mit der Cumar-
an hierbei eine der Hydro-
enger's isomere Säure er-

einer Lösung der Paracumar-
r die Bildung der neuen Ver-
ntzog sie der mit verdünnter
lüssigkeit nach zweimaligem

s Aethers, Auflösen des syrup-
m Wasser und Verjagen der
isirte sie sehr bald in schönen,
ystallen des monoklinoëdrischen

chts an Gewicht, und schmilzt

en 0,7793 Grm. Kohlensäure und

$10 \Theta_3$	Gef.
1,1	65,0
1,0	6,1

ure löst sich leicht in Wasser, Al-
ung wird nicht gefällt von essig-
em Kupfer, Quecksilberchlorid;
nchlorid.

ilberoxydul giebt einen weissen
Kupferlösung wird beim Kochen

eht eine milchige Trübung, weiter-
lung einer Bromverbindung. Eine
oniak giebt beim freiwilligen Ver-

46 Ludwig: Ueber das Vorkommen des Trimethylamins im Weine.

dunsten strahlige Krystalle eines Ammoniumsalzes. Die Lösung desselben bleibt unverändert auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorealcium, schwefelsaurem Kupfer. Salpetersaures Silber bringt darin einen amorphen Niederschlag hervor, der am Lichte etwas färbt.

0,3706 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,1456 Grm. Wasser.

0,3479 Grm. trockener Substanz gaben 0,1456 Grm. S.

	$C_9H_9AgO_3$	Gef.
Ag	39,6	39,0

	$C_9H_9AgO_3$	Ber.	Gef.
H_2O		6,2	6,1

Die Hydroparacumarsäure ist das dritte Glied Gruppe isomerer Säuren, in welche noch die Melilotsäure die Phloretinsäure gehören.

III.

Ueber das Vorkommen des Trimethylamins im

Von

Dr. Ernest Ludwig.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 56. 1867.)

Herr Prof. Brücke machte der mathem.-natur. d. kais. Akad. d. Wissensch. die Mittheilung, dass Metawolframsäure aus dem weissen österreichischen weine einen Niederschlag abgeschieden habe, welche Zerlegen mit kohlensaurem Natron an Alkohol Substanz abgiebt, die beim Verdampfen des Lösung zurückbleibt, intensiv bitter schmeckt und beim G Natronkalk einen flüchtigen Körper von stark Reaction liefert, der durch Metawolframsäure, Phosphorsäure und das Nessler'sche Reagens gefällt wird die Reactionen einer flüchtigen organischen Base z

Auf Anregung des Herrn Prof. Brücke übernahm die Untersuchung weiter zu führen.

Durch die zur Abscheidung von Basen allbräuchlichen Methoden zeigte sich zunächst, d

e Base enthalten sei, deren m.

flüchtigen Base zu gewinnen, ngen :

stillation befreite Wein wurde vorsichtig destillirt, so lange reagirte; dieses wurde mit l im Wasserbade zur Trockne Salzmasse zurückblieb, welche wefelsaurem Ammoniak enthielt; den mit absolutem Alkohol auslsauere Ammoniak als unlöslich he Lösung wurde verdampft, der lauge destillirt und das Destillat am die salzsaure Verbindung der ang derselben wurde concentrirt, und unter dem Recipienten der ampft, wobei prächtige orangen n Platindoppelsalze der Base er-

von der Mutterlauge sorgfältig ge- ad als Grundlage für die weiteren et; sie liefern mit Kalihydrat und hrchen zusammengebracht ein farb- Reaction, welches ferner den eigen- Trimethylamins (Häringsgeruch) be- g des Röhrchens entzündet mit leuch-

Platindoppelsalzes wurde auf die Be- Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des

durch vorsichtiges Glühen als Rück- stimmung des Kohlenstoffs und Wasser- erbrennen mit chromsaurem Blei ausge- vorderen Theile der Verbrennungsröhre ischem Kupfer vorgelegt war.

des Stickstoffs geschah nach der Methode Will in der Form von Platin.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0,1925 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0705 Grm. Platin.
- II. 0,1135 Grm. Substanz hinterliessen 0,0421 Grm. Platin.
- III. 0,463 Grm. Substanz hinterliessen 0,172 Grm. Platin.
- IV. 0,415 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,201 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser.
- V. 0,3865 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,1399 Grm. Platin.

Diese Daten führen dahin, dass die in dem Weine enthaltene flüchtige Base Trimethylamin ist.

Vergleicht man die theoretischen Werthe des Platindoppelsalzes vom Trimethylamin mit den bei der Analyse erhaltenen, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

Theorie			Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₃	36	13,57	—	—	—	13,2	—
H ₁₀	10	3,77	—	—	—	3,95	—
N	14	5,27	—	—	—	—	5,12
Pt	98,94	37,29	36,62	37,09	37,15	—	—
Cl ₃	106,38	40,10	—	—	—	—	—
	265,32	100,10					

Wenngleich die Mengen des Trimethylamins, welche im Weine enthalten, nur geringe sind, so dürfte es doch einen constanten Bestandtheil ausmachen; zu meinen Versuchen verwendete ich drei Weinsorten: die erste unter dem Namen Markersdorfer Wein aus der Handlung des Hrn. A. Schneider hier bezogen, eine zweite Sorte aus Klosterneuburg, welche mir Herr Baron v. Babo, Director der dortigen Weinbauschule gütigst besorgte und endlich eine Sorte Ungarwein aus Arad unter dem Namen Magyarater bezogen.

Das Vorkommen des Trimethylamins im Weine dürfte sich wohl vom Gährungsprocesse herleiten lassen, da Alexander Müller*) gezeigt hat, dass bei der Fäulnis der Hefe neben anderen Producten auch Trimethylamin auftritt.

Nach den Eingangs erwähnten Versuchen des Herrn

*) Dies. Journ. 70, 65—68.

fertig gebildeten Trimethyl-
näher zu erforschen, welcher
wird, und durch Glühen mit
gibt; ich behalte mir vor,
dieser Richtung fortzusetzen.

V.

von Casein und Amylum.

Von

er in Stockholm.

Casein.

rsuchungen auf dem Gebiete der
letzten Jahrgänge der landwirth-
nen) ist es mir wahrscheinlich ge-
nlich das Casein nicht als Alkali-
ner in Wasser löslichen Modifica-
etztere aus einer Alkaliverbindung
ann, wird durch folgendes Experi-

enannter „blauer“ Kuhmilch, welche
mus sauer reagirt, wenn auch, was
ist, die frischgemolkene Milch neu-
girt haben sollte, wurde das Casein
vefelsäure bei 30—40° ausgefällt, mit
der Sonne getrocknet, zerrieben und
extrahirt.

es Caseins wurde mit einprocentiger
ammengeschüttelt; unter schwacher
g entstand schnell eine trübe Lösung.
Theil gab mit gewöhnlichem Natron-
ae Lösung, jedoch ohne Ammoniakent-

ösungen wurden bei niederer Temperatur
doch opalescirend blieben und dann auf

Pergamentpapier dialysirt, a) bis zur **neutralen Reaction**, b) bis das Waschwasser nur wenig **Phosphat mehr aufnahm**.

Als Dialysator diente mir das bereits vor 5 Jahren für Milchdialyse angewendete*), neuerdings in ähnlicher Anordnung von F. Mohr wieder empfohlene aus Pergamentpapier gebrochene und von Wasser umgebene **Faltenfilter**, welches mittelst eines durch den oberen Rand gezogenen **Zwirnfadens** zusammengehalten wird und in einen **Glastrichter** eingesetzt ist, durch welchen ein **continuirlicher Wasserstrom** geleitet wird. Das Wasserniveau erhält man **dadurch constant**, dass man entweder den Trichter durch ein unten angelegtes offenes Schwanhalsröhrchen in eine Art Florentiner Flasche verwandelt, welche man direct unter den **entsprechend geöffneten Hahn** einer Wasserleitung stellt oder dass man den Trichterschnabel mit einem wenig geöffneten **Hahn** einer Wasserleitung stellt oder dass man den **Trichterschnabel** mit einem wenig geöffneten Abflusshahn versieht und zwischen Trichterwand und Filterrand aus einer **Wollaston'schen** oder Argand'schen Flasche Wasser nachfliessen lässt.

Die nach eintägiger Dialyse erhaltenen **Lösungen** waren opak wie vorher und reagirten neutral. Sie **veränderten** sich nicht beim Kochen, wurden aber durch **Alkohol** und durch **Schwefelsäure** käsig gefällt.

Lösung a) enthielt (nach Herrn Nylander) **2,15 p.C.** Trockensubstanz (bestimmt wie bei der **Milchanalyse** durch Verdampfen mit reinem Sande) und hinterliess **0,11 p.C. Asche**;

Lösung b) **1,93 p.C.** Trockensubstanz und **0,16 p.C. Asche**; also beide relativ zum Casein weit weniger Asche als gewöhnliche Kuhmilch.

Binnen einer Woche bedeckten sich die **Lösungen** mit Schimmel, trübten sich stärker und verbreiteten den Geruch alten Käses, am meisten die in **verschlossenen Flaschen** befindlichen Portionen.

Ein in offenem Glasbecher verwahrter Theil der Lösung b) färbte sich grünlichgelb. Die bei **Luftzutritt** gestan-

*) Dies. Journ. 88, 234; 90, 351.

alkalisch, während die bei-
tral blieben.

bekanntlich im thierischen
ahrscheinlich dient es auch
löslichen Caseins der Milch.
cher Methode das gekochte
nde Blutfibrin wieder in den

lum.

antlich leicht und klar in Al-
g verliert auf dem Dialysator
n als eine wässrige Lösung

ösung dem Seifenleim ähnelt,
sie schmeckt fad, kann ohne
wird nicht durch Säure gefällt,
Alkohol. Mit Jodlösung färbt
blau; beim Stehen an der Luft
ag allmählich wieder.

hen Gefässen bei gewöhnlicher
e Stärkelösung zuletzt dicklich,
kommen lufttrockene Rückstand
ält sich wie gewöhnliche Stärke.

V.

m Acrolein zu Kalihydrat.

Von

Claus.

gt, dass, wenn man reines Acro-
olischer Kalilösung fließen lässt,
n isomerer Körper entsteht, den
sprechend mit dem Namen Hexa-

Da ich diese Substanz behufs

, Suppl. II, 120.

ihrer eingehenderen Untersuchung neuerdings in grösseren Mengen darzustellen begonnen habe, schien es mir interessant zu sein, zu prüfen, ob bei der Einwirkung des Kalihydrats nicht auch *Acrylsäure* gebildet werde, wenn auch nicht gerade in grosser Menge, doch wenigstens so, dass es sich lohnen möchte, dieselbe als Nebenproduct zu gewinnen. — In der That hat der Versuch diese Erwartung bestätigt. —

Der Einfachheit wegen stelle ich für den genannten Zweck das Acrolein nicht in reinem Zustande dar, sondern condensire die beim Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefelsauren Kali auftretenden Dämpfe in einem Liebig'schen Kühlrohr, welches in den Tubulus einer, mässig concentrirte Kalilösung enthaltenden Woulfe'schen Flasche direct mündet; mit dem zweiten Tubulus der letzteren ist eine U-Röhre in Verbindung gebracht, deren unterer Theil mit Kalilauge abgesperrt ist. Auf diese Weise gelingt es vollkommen, sich vor jeder Belästigung durch die Acroleindämpfe zu schützen. Als sehr vortheilhaft habe ich es ferner gefunden, die Retorten, in denen die Destillation des Glycerins mit dem sauren schwefelsauren Kali vorgenommen wird, nach beendigter Operation nicht zu reinigen, sondern nach dem Erkalten einfach zu dem erhärteten Rückstand das Material für eine neue Destillation hinzuzugiessen. Es wird dadurch die Ausbeute der zweiten Operation eine bedeutend reichlichere und zugleich ist dabei das lästige Aufschäumen, namentlich beim Beginn der Einwirkung des schwefelsauren Salzes auf das Glycerin fast ganz vermieden; so dass man in derselben Retorte, ohne sie zu putzen, nach und nach die 5—6fache Menge von Glycerin ganz bequem zu verarbeiten vermag, welche bei der ersten Destillation ein Ueberschäumen befürchten lassen musste.

Die mit Acrolein gesättigte Kalilösung (es ist gleichgültig, ob man eine wässrige oder alkoholische Auflösung angewendet hat) lässt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure unreine Hexacrolsäure in braunen Flocken fallen; und bei der Destillation der davon abfiltrirten Lösung geht dann eine verdünnte Lösung von Acrylsäure über; da sich die letztere aber nicht sehr leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, so muss man die Destillation unter öfterer Erneuerung des Was-

Das Destillat besitzt den
stets bei der Darstellung
cyd wahrnahm. Nach dem
ei und dem Eindunsten der
terbleibt das unreine Blei-
ristischer Weise, nämlich
adeln, die täuschend äh-
n und von einer grünlichen
ben sind. Durch Abspülen
Thierkohle ist daraus das
früher beschriebenen Form
e, als 4—5 Grm. der reinen
bei Verarbeitung von unge-
nnen.

uchungen, die ich mit der
ergeben, zeigt dieser merk-
osse Beständigkeit; nament-
mamalgam ohne jede Ein-
eit, mit der Acroleïn und
uss dieses Reagens Wasser-
e ich für die Hexacrolsäure
n zu dürfen, welche einen
dieser Säure liefern könnte.
mit Natriumamalgam unter
r, so wird unter lebhafter
re gelöst, aus der Lösung
n Mineralsäuren die unver-
ne dass ein anderes Product
hiernach als wahrscheinlich
xacrolsäure mit einem *eigent-*
un haben, zu dessen Molekül
art zusammengetreten sind,
e in dem letzteren als mehr-
nehmen sind, den Zusammen-
indem sie sich unter Lösung
dung an einander gelagert
n hexacrolsaurer Salze bildet

sich ein gelbgefärbtes Oel von eigenem, widrigen Geruch — vielleicht wird die Untersuchung dieses Products, mit der ich eben beschäftigt bin, ein Resultat geben, das zu weiteren Schlüssen in directerer Weise berechtigen möchte.

VI.

Zur Kenntniss der Oxanilsäure.

Von

A. Claus.

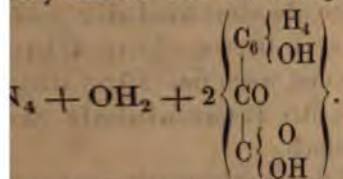
Es ist die Oxanilsäure von Laurent und Gerhardt entdeckt, und zwar durch Zusammenschmelzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure dargestellt worden. Für die Abscheidung der reinen Säure giebt die Löslichkeit derselben in Aether ein vortreffliches Mittel die Hand: Man braucht die geschmolzene Masse nur in Wasser zu extrahiren, die Lösung mit überschüssigem Kalk zu kochen, vom oxalsauren Kalk abzufiltriren und nun die Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu übersättigen, um die Oxanilsäure ausziehen mit Aether eine Lösung der reinen Oxanilsäure zu erhalten.

Nimmt man für die Bildung der Oxanilsäure aus saurem oxalsauren Anilin durch Austreten eines Moleküls Wasser an, dass zu dem letzteren ein Hydroxyl (OH) von der Oxalsäure und ein Wasserstoffatom von dem Anilin sich vereinigt hat, so bleibt bei der Verfolgung dieser Reaction bis auf die atomistische Constitution des Anilins die Frage offen, ob das austretende Wasserstoffatom als eins der im Anilin mit Kohlenstoff oder eins der mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nachzuweisen sei: Mit anderen Worten, ob in der Oxanilsäure der Zusammenhalt der beiden Kohlenstoffatome der Oxalsäure einerseits und des Anilins andererseits, durch Ausgleichung von Kohlenstoffatomen beider Kohlenstoffatome oder indirect durch Vermittlung des Stickstoffatoms betrachtet zu betrachten sei. Die Einwirkung der salpetrigen Säure

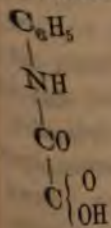
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 68.

einfacher Weise dazu dienen
Aufschluss zu geben. Wäre

Annahmen die richtige, so
en Säure sich auf die Gruppe
der beiden Kohlenstoffkerne
die Entstehung einer Oxy-
en, nach der Gleichung:



dass diese Auffassung der der
t ist. Vielmehr entsteht, wenn
anilsäure in etwa 80° Alkohol
riger Säure leitet, zuletzt unter
n Stickstoff nur *Carbolsäure* und
also dem Stickstoffatom die Rolle
er beiden Kohlenstoffkerne zuzu-
Oxanilsäure muss als Oxaphenyl-
er atomistischen Constitution:



VIL

Notizen.

a wasserfreie chlorige Säure.

Darstellung der Trichlorphenomalsäure
beobachtete Carius die Bildung einer
Substanz, welche er für gechlortes

Chinon hielt. Da sie namentlich bei zu raschem Eintragen des chlorsauren Kalis entstand, so vermuthete er, dass sie das Product von der Einwirkung der wasserfreien chlorigen Säure auf Benzol sein möchte und stellte daher in Bezug darauf neue Versuche an, welche die Vermuthung bestätigten (An d. Chem. u. Pharm. 143, 315).

Reines chlorigsaures Gas wird von trockenem Bichlorhydrat reichlich absorbt und die gelbe Flüssigkeit giebt beim Destilliren zuerst Benzol, dann Chlorbenzol und ein wenig Bichlorhydrat, wenn bei 135° die Destillation unterbrochen wird, erstarrt der Retorteninhalte fast ganz zu Krystallen von Bichlorhydrat.

Wahrscheinlich entsteht zuerst Bichlorhydrat durch chlorige Säure: $+ Cl_2 O_3 = C_6 H_4 Cl_2 O_2 + O H_2$, welches sogleich weiter zu Bichlorhydrat oxydirt wird und dabei Bichlorhydrat bildet: $(C_6 H_6 + 2 C_6 H_4 O + 3 H_2 O)$.
 Lass zur Bildung von Chlorbenzol giebt: $+ Cl_2 O_3 = C_6 H_5 Cl + 2 C_6 H_2 Cl_2 O_2 + 3 H_2 O$.
 Das Bichlorhydrat erhält man aus heissem Weingeist und Tafeln mit schönen glänzenden gelben Prismen.

Eigenschaften, die ihm Städeler zutheilt. Das Bichlorhydrat wird durch Kali- oder Barythydrat zuerst grün, dann braun und es scheiden sich, wie schon Städeler beobachtet, feine rothe Prismen ab, welche die Kalisäure zerlegen. Die Lösung färbt sich durch Barythydrat letztere im krystallisirten Zustande liefern. Daneben sich aber noch andere Zersetzungsproducte, welche Bichlorhydrat zu isoliren im Stande ist. Wenn nach bester durch Einwirkung von 4 Aeq. Barythydrat auf Bichlorhydrat in gelinder Wärme die Schwefelsäure trierte Lösung mit gerade hinreichender Bichlorhydrat auf Baryt befreit ist, so giebt sie an Aether liefert bei dampfen Salzsäure und eine kleine Quantität einer leichten amorphen Säure.

Das Bichlorhydrat, durch Sublimation gereinigt, besitzt die von Städeler angegebenen Eigenschaften Zusammensetzung, $C_6 H_4 Cl_2 O_2$.

Es scheint demnach das Bichlorchinon gegen Alkalien wie ein Aldehyd zu verhalten, indem es eine Säure und Alkohol giebt, sofern man das Bichlorhydrochinon einen Aldehyd nennen darf.

2) Verhältniss des Albumins zum Casein.

Bezug auf seine früheren Mittheilungen (dies. Journ., hat Schwarzenbach neue Versuche angestellt (Ann. u. Pharm. 144, 62) und eine Modification seiner Ansicht der Aequivalenzverhältnisse des Albumins und Caseins geben.

Setzt nicht mehr das Aequivalent des Caseins (806) = der Albumins, weil der im Casein enthaltene Schwefel $r \frac{1}{2}$ Aeq. (= $\frac{16}{2}$) entsprechen würde, sondern er desshalb das Aeq. des Caseins und macht es gleich weisses. Beide sind nun Verbindungen von 1612 Aeq. das Eiweiss 2 Aeq. Schwefel enthält und 1 At. Platin Casein 1 At. Schwefel enthält und 2 At. Platin bindet. Casein aus Albumin sich bildet, so ist diess keine zwei gleichwerthige Hälften, vielmehr der Aus-Schwefeläquivalents gegen ein Metalläquivalent. hat nun die übrigen Eiweisssubstanzen auf ihr Platincyankalium geprüft und ist zu dem Resultat gekommen, dass nur das sogen. Vitellin, wie es früher schon hauptsächlich, ein Gemenge von Albumin und Casein gegen Eiweissstoffe aber das Verhalten des Al-

bereitete der Vf. aus der Dotter 10 frischer Eier, Wasser zerrührte, mit Aether erschöpfte und die übrige Masse mit Eisessig kochend löste. Der Platincyanäther darin entstandene Niederschlag Albumin, welches bei 110° getrocknet etwas über 11 p.C. Schwefel enthielt. Es entsprach also neben Eiweiss vorhandenen Proteinkörper. sein abgelaufene Waschwasser, mit Essig und mit dem Platinsalz gefällt, gab einen 5,49 p.C. Platinegehalt.

Der Name Vitellin bezeichnet also ein Gemenge von Eiweiss und Casein.

Das Globulin, aus 25 Ochsenaugenlinsen dargestellt, gibt einen in der Hitze ebenfalls schmelzbaren Niederschlag, dessen Kohle leichter verbrennbar ist. Platingehalt 5,58 p.C., übereinstimmend mit dem Eiweiss.

Das Syntonin bildet einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Trocknen sich stark zusammenzieht, dann lederartig wird und endlich durchscheinend glasähnlich wird. Platingehalt 5,55 p.C.

Das Fibrin giebt einen im Wasserbad sich bräunenden Niederschlag mit 5,56 p.C. Platingehalt.

3) Ueber die Bestimmung stickstoffhaltiger Materien in Brunnenwasser.

Gegen die von Wanklyn, Chapmann u. Smith vorgeschlagene Methode hatte Campbell bestimmte Einwände gemacht (diess. Journ. 102, 335), welche Wanklyn in einer Wiederung zurückweist (The Laboratory, Nr. 26, Septbr.).

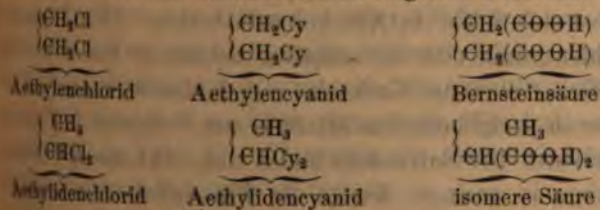
Der Vf. hat sich durch drei von Neuem wiederholte Versuche positiv davon überzeugt, dass sehr verdünnte Lösungen durch Kochen mit kohlen-saurem Natron so nicht zersetzt wird. Es wurden im Liter Wasser, welcher durch Abdestillation von cca. 100 C.C. vom A befreit war, ungefähr 0,025—0,035 Grm. frisches Eiweiss, 1,86—3,2 Grm. in 100 C.C. reinem Wasser gelöst. Dabe-lation unterworfen und successive je 100 C.C. Destillat. Dabei stellte sich heraus, dass von dem Gesamteiweiss höchstens ein Gewichtsverlust von 2% statt von Ammoniak eintrat, so lange nur das Eiweiss wirkte, dass dagegen aller Stickstoff in Gestalt von Ammoniak austrat, sobald mit alkalischem übermangan-saurem Kali stillirt wurde.

Woher das Ammoniak in Campbell's Versuche herkommt weiss der Vf. nicht; vielleicht enthielt sein Wasser aus Ammoniaksalze, vielleicht enthielt es etwas Eiweiss zu zersetzen vermochte.

Eben so unrichtig bezeichnet der Vf. Campbell's Angabe, dass der Harnstoff (wenn er im Betrag von $\frac{1}{10}$ Mgrm. pro Liter anwesend ist) durch Natroncarbonat zersetzt in die ersten 300 C.C. Destillat allen Stickstoff als Ammoniak abgegeben habe. Die Zerlegung des Harnstoffs als discontinuirlich widerspreche seinen und seiner Collegen Versuchen durchaus. Sie machen vielmehr die stetige Entwicklung von Ammoniak während der Destillation zum Kriterium für die Unterscheidung des Harnstoffs von Ammoniaksalzen.

4) Bernsteinsäure und Aethylidenchlorid.

Nachdem M. Simpson aus Bromäthylen und Cyankalium Bernsteinsäure dargestellt (dies. Journ. 86, 187), versuchte er die Einwirkung des Cyankaliums auf Chloräthylen (The Laboratory, Nr. 26, Septbr., p. 446). Es war zu erwarten, dass in diesem Falle eine der Bernsteinsäure isomere Säure sich bilden würde, veranschaulicht durch folgende Formeln:



Es wurden 2 Mol. reines Cyankalium mit 1 Mol. gechlortem Chloräthyl (= Aethylidenchlorid) in viel Alkohol einer Temperatur von 160° — 180° C. während 27 Stunden ausgesetzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Kalistücken behandelt, bis kein Ammoniak sich mehr entwickelte, und schliesslich nach Abdestillation des Weingeists mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand zog Alkohol ein wenig Säure aus, die nach Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der gewöhnlichen Bernsteinsäure besass, ebenso deren Zusammensetzung, und zwar sowohl vor wie nach der Zusammensetzung mit Salpetersäure.

Daraus muss man schliessen, dass das Aethylidenchlorid während der Behandlung mit Cyankalium wahrscheinlich in Folge der hohen Temperatur sich in Chloräthylen umgesetzt

hat, indem 1 Atom seines Chlorgehalts mit 1 At. Wasserstoff den Platz wechselte ($\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl} \end{pmatrix}$). Die vermuthete isomere Säure hat inzwischen **Wichelhaus** aus der Cyanpropionsäure dargestellt.

5) Eine krystallinische Fettsäure und oxalursaures Ammoniak im Urin.

Wenn Urin gesunder Menschen durch Thierkohle filtrirt wird, so entfärbt er sich und die Kohle hält unter andern eine fette Säure zurück, welche nach **E. Schunck** (*Proceed. R. Soc.* 15, No. 87, p. 258) mittels Alkohol ausgezogen werden kann.

Wird die weingeistige Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, so hinterbleibt eine bräunlich gelbe fettige Materie, die auf gewöhnliche Weise gereinigt, sich als zu der Gruppe der Palmitin- und Stearinsäure gehörig zu erkennen giebt. Die weisse krystallinische Säure hat Perlglanz, 54,3° C. Schmelzpunkt, ist unzersetzt flüchtig und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen in kohlensauren oder Aetzalkalien schäumen und fällen Baryt-, Blei-, Silber- und Kalksalze. Die Kaliseife erhält man aus Wasser in perlgänzenden Blättern, aus Weingeist in Prismen krystallisirt. Die Natronseife bildet eine dicke amorphe Masse, die schon in geringer Menge die Flüssigkeit zum Gelatiniren bringt.

Der Vf. konnte nicht untersuchen, ob es das bekannte Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure sei, aber er ist geneigt, dies anzunehmen. Die Frage ist, wie kommt diese in Wasser unlösliche Substanz in den Urin?

Die wässrige Lösung, welche von der Behandlung des verdampften Weingeistauszugs resultirt, giebt beim Verdampfen eine Parthie Krystalle, die Zusammensetzung und Eigenschaften des oxalursäuren Ammoniaks haben. Zur Bestätigung dienen die seideglänzenden, in Wasser löslichen Krystalle des Silbersalzes, die gut ausgebildeten Prismen des Bleisalzes, die Umsetzung mit Chlorcalcium und Ammoniak durch Kochhitze in oxalsauren Kalk, die Zersetzung durch starke Säuren in Harnstoff und Oxalsäure.

Die Anwesenheit der Oxalsäure — ob normal oder pathologisch, sei dahingestellt — erklärt eine bis jetzt auffallende Beobachtung, nämlich die Bildung von Kalkoxalat im Urin lange nach dessen Aussonderung.

In einer späteren Mittheilung (Proc. R. Soc. **16**, No. 95, p. 146) giebt der Vf. die quantitativen Belege für die Analyse des oxalursäuren Ammoniaks und einige Ansichten über die Entstehung der Oxalursäure aus Harnsäure und ihr Zerfallen in Oxalsäure innerhalb der Blase.

Kbenso macht der Vf. in einer spätern Notiz (ib. p. 135) weitläufigere Angaben über sein Verfahren über die Ausscheidung und das Verhalten der fetten Säuren im Urin. Die Menge der letzteren betrug in 45 Litern 0,14 Grm. und von den festen Bestandtheilen $\frac{1}{22000}$. Aber wahrscheinlich war dies nicht die ganze Menge, die überhaupt vorhanden ist.

6) Cyanwasserstoff-Aldehyd.

Die Synthese des Alanins und der Milchsäure aus Aldehyd und Blausäure machten es sehr wahrscheinlich, dass eine intermediäre Verbindung existire und diese haben M. Simpson und A. Gautier wirklich dargestellt (The Laboratory, No. 26, Sept., p. 446). Die Vff. nennen sie *Aldehyd-Cyanhydrat* und gewannen sie in folgender Weise.

Es wurden gleiche Moleküle wasserfreier Blausäure und trocknen Aldehyds 10—12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann die klare durchsichtige Flüssigkeit destillirt. Unter 100° C. ging kaum ein Tropfen, zwischen 160 und 174° ein wenig, zwischen 174 und 185° der Rest über. Bei der Rectification gingen schon bei 40—60° C. merkliche Mengen über, der Rest aber bei 183° C. Wurde das bei 60° erhaltene Destillat mehrere Tage stehen gelassen, so hatte es wieder den Siedepunkt 183°. Die Zusammensetzung zweier Fractionen war folgende, die auf die Formel C_2H_4OCHN hinweist

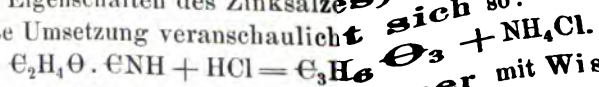
	bei 180°	bei 183—184°	Ber.
Kohlenstoff . . .	49,78	51,70	50,71
Wasserstoff . . .	7,44	7,64	7,04
Säekstoff . . .	20,42	—	19,83

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn die beiden Substanzen in andern als gleichen Aequivalenten gemischt wurden.

Das Cyanwasserstoff-Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, bitterem und scharfem Geschmack, die bei -21° C. nicht erstarrt, bei 150° unzersetzt bleibt, bei 180° sich zu zersetzen beginnt und nur durch schnelle Destillation ohne wesentlichem Verlust erhalten werden kann. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol. Mit Wasser bleibt es bei 150° unzersetzt, durch Kalihydrat zerfällt es in Cyankalium und Aldehydharz. Mit Ammoniakgas bildet es eine Base.

Durch starke Salzsäure wird es heftig angegriffen und zersetzt sich in Salmiak und eine in Alkohol lösliche syrupartige Säure, welche Zusammensetzung und Eigenschaften der gewöhnlichen Milchsäure besitzt (constatirt durch die Krystallform und Eigenschaften des Zinksalzes).

Diese Umsetzung veranschaulicht sich so:



Demnach ist diese Verbindung isomer mit Wislicenus' Glykocyanhydrat, welches nicht leicht rein erhalten werden kann und leicht Fleischmilchsäure giebt.

7) Neue Bildungsart der Viridinsäure.

Die bisherige Darstellungsweise der Viridinsäure nach Röchleder fusste auf der Oxydation der Kaffeegerbsäure an der Luft. Cech (Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 366) hat jetzt direct aus Kaffee die Viridinsäure in folgender Weise gewonnen:

Kaffeebohnen, in Mörser und Handmühle zerkleinert, wurden mit Aether-Alkohol ihres Fettes beraubt, und an der Luft ausgebreitet, mehrere Tage feucht erhalten. Nach einigen Tagen ist der Bohnenbrei grün, zum Zeichen, dass Viridinsäure entstanden ist und mit dem Kalkgehalt der Bohnen jene Färbung hervorgerufen hat. Nun zieht man die Masse mit Essigsäure und Weingeist aus und erhält die Viridinsäure als braune Masse.

8) Ueber natürliche Anilinfarbstoffe.

M. Ziegler (Bullet. d. l. soc. ind. d. Mulhouse t. 37, 293) giebt an, dass der Farbstoff, welchen der sogenannte Seehase *Aplysia depilans* L., eine an der Küste des Mittelmeers und im atlantischen Ocean, an den Küsten Portugals vorkommende Gastropodenspecies aus einem unter ihrem Mantellappen liegenden blasenartigen Organe absondert, eine concentrirte Lösung von Anilinroth und Anilinviolett sei. Die farbige Flüssigkeit wird von dem Thiere benutzt, um das Wasser zu trüben und sich dadurch vor seinen Feinden zu verbergen; ausserdem besitzt sie giftige Eigenschaften und widrigen Geruch. Einzelne Exemplare des Thiers gaben bis zu 2 Grm reiner getrockneter Farbe. Im gelösten Zustande zersetzt sich dieselbe sehr leicht. Fällt man aber den Farbstoff durch Schwefelsäure, behandelt ihn mit Alkohol und fällt die weingeistige Lösung durch Chlornatrium, so erhält man reines Anilinviolett, welches alle Reactionen des käuflichen Anilinvioletts giebt, so wird es durch concentrirte Schwefelsäure in ein schönes Blau verwandelt, die durch Wasser wieder violett wird. Die vom Chlornatriumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine rothe Farbe, welche sich durch Tannin abcheiden lässt. Dieses Roth wird gleich dem Fuchsin durch Ammoniak entfärbt, erscheint aber durch Essigsäure wieder.

9) Ueber den Hexyl-Pseudoharnstoff

gibt J. Chydenius folgende Notiz (Compt. rend. t. 64, 975). Derselbe gehört zu den von Würtz entdeckten zusammenge-setzten Harnstoffen. Um denselben darzustellen, mengt man cyansures Silberoxyd mit Hexyljodür, welches man nach Wanklyn und Erlenmeyer durch Destillation von Mannit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure darstellt. Erhitzt man das Gemisch auf 50—60°, so tritt eine heftige Reaction ein und es destillirt eine Flüssigkeit über, die einen höchst wider-wärtigen Geruch besitzt und deren Dämpfe die Augen stark angreifen. Wird dieselbe mit wässerigem Ammoniak behan-delt, so wird sie zu einer festen Masse, dem neuen Harnstoff. Nachdem man dieselbe von der ammoniakalischen Flüssig-

keit getrennt hat, löst man sie in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Abkühlen in Nadeln abscheidet. Um sie vollständig rein zu erhalten, muss man sie jedoch wiederholt umkrystallisiren.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff bildet weisse Nadeln, die sich leicht in siedendem Wasser lösen und eben so leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Aether. Erhitzt schmilzt er bei 127°, siedet bei ungefähr 220° und zersetzt sich theilweise unter Ammoniakentwicklung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.
C	58,27	—
H	11,15	—
N	—	19,69

Die Formel $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{H} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N}_2$ fordert:

C	58,4
H	11,34
N	19,44

Erhitzt man den Hexyl-Pseudoharnstoff in zugeschmolzenen Glasröhren mit sehr concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich bei 230—250° Ammoniak und es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich aus Isohexylamin bestehend. Da die Röhren bei dem hohen Drucke zerschmettert wurden, so konnte der Vf. den Körper nicht genau untersuchen.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff unterscheidet sich, wie man sieht, sehr wohl von dem ihm isomeren Hexylharnstoff (Caprylharnstoff), welcher von Pelouze und Cahours dargestellt worden ist. Letzterer bildet weisse Blättchen und zersetzt sich schon beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge.

ler Legumin.

n.

per ist wohl so häufig
f*) (im Jahre 1805) in
aufgefundene Substanz,
iter von J. v. Liebig
s zeigt sich aber, unter-
nen Untersuchungen**)
sehr bedeutend, insbe-
von einander abweichen,
at, mit Sicherheit zu be-
liesem Körper eigentlich

elche den in süssen und
prikosenkernen, in Hasel-
tenen Proteinkörper mit
sem identificiren, fanden,
von ihnen veröffentlichten
 $C = 50,73$, $H = 6,76$,
ber nirgends einen Gehalt
em der anderen Forscher
grosse Uebereinstimmung
unter sich, sondern auch
rschiedener Samen zu er-
Theil beträchtlich grössere
ochleder†), Scherer††),
erheblich geringere Mengen

d. Chem. 6, 126 u. 548.

menstellung findet sich in Ger-
4.

55.

8.

65.

iebig, 1847 u. 48, p. 842.

oder Puffbohnen (*Vicia faba*), gelbe und blaue Lupinen, süsse und bittere Mandeln angewandt. Die Samen der einheimischen Culturgewächse sind grösstentheils in Waldau in Ostpreussen, theils in Gärten, theils im Felde erbaut; nur die Lupinen bezog ich von anderen Orten Ostpreussens; Linsen, die in hiesiger Gegend nicht gebaut werden, und Mandeln entnahm ich aus Handlungen in Königsberg.

2) Darstellung des Legumins.

Das Verfahren, welches Dumas und Cahours, J. v. Liebig u. A. zur Gewinnung von Legumin anwandten, ist bekannt. Die Samen werden 2—3 Stunden in warmem Wasser gequellt und dann zu Brei zerrieben, den man, nachdem er mit dem 5—6fachen Volumen kalten Wassers verdünnt ist, entweder durch Leinen oder durch ein feines Sieb scheidet. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wurde, sobald sich die Stärke abgesetzt hatte, von Dumas und Cahours nun so lange filtrirt, bis eine vollkommen klare Flüssigkeit entstand, und aus dieser durch Essigsäure, die mit dem 8—10fachen Volumen Wasser verdünnt ist, gefällt. Nach v. Liebig lässt man nur die Stärke durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit sich abscheiden und fällt aus der abgegossenen milchig trüben Lösung. Der Niederschlag wird nach Dumas und Cahours mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet, pulverisirt und mit Aether ausgekocht, zuletzt in der Leere bei 140° getrocknet.

Ich habe diess Verfahren mehr oder weniger modificirt angewandt. Die Samen wurden im eisernen Mörser zu einem ziemlich feinen Pulver zerstossen — was bei den meisten derselben ohne vorangehendes Trocknen ausführbar ist — die Schalen abgeseiht und das Pulver dann mit *kaltem Wasser* etwa der 7—8fachen Gewichtsmenge übergossen; unter häufigem Umrühren liess man die Auflösung nun bei *möglichs niederer Temperatur*, die ich immer zwischen 4—8° C. zu erhalten suchte, sich vollziehen, klärte nach etwa 6 Stunden durch Decantiren und hob darnach mit dem Heber die überstehende trübe Flüssigkeit ab, welche durch Decantiren während 12—16 Stunden bei etwa 4—5° C. von *darin* suspen-

als die richtigen an-
sehen werden, dass
en dargestellten Prä-
erdünnter Essigsäure

ger Chemiker hat sich
ft, der Proteinkörper
tisch mit dem Casein
se verschieden; wenn
chungen von Dumas
für richtig und für
wierig scheinen, diese
a man doch Anstand
n 50,6 und 53,6 p.C. €
e sehr sie sonst auch

amensetzung und theil-
s Pflanzen-Caseins oder
erscheinen, durch neue
klarheiten aufzuhellen
ung dieses so wichtigen
ung einer dem Legumin
Roggen, die ich *Gluten*-
n zu ersterem zu ermit-
nich eingehend mit dem
ial der bisherigen Unter-
theilungen zusammen.

aterialien.

tersuchung von Wichtig-
men von Hülsenfrüchten,
e Varietäten zur Darstel-
nden, um die Präparate
Eigenschaften unter ein-
der 4 verschiedene Sorten
m Linsen, Wicken, Sau-

oder Puffbohnen (*Vicia faba*), gelbe und blaue Lupinen, süsse und bittere Mandeln angewandt. Die Samen der einheimischen Culturgewächse sind grösstentheils in Waldau in Ostpreussen, theils in Gärten, theils im Felde erbaut; nur die Lupinen bezog ich von anderen Orten Ostpreussens; Linsen, die in hiesiger Gegend nicht gebaut werden, und Mandeln entnahm ich aus Handlungen in Königsberg.

2) Darstellung des Legumins.

Das Verfahren, welches Dumas und Cahours, J. v. Liebig u. A. zur Gewinnung von Legumin anwandten, ist bekannt. Die Samen werden 2—3 Stunden in warmem Wasser gequellt und dann zu Brei zerrieben, den man, nachdem er mit dem 5—6fachen Volumen kalten Wassers verdünnt ist, entweder durch Leinen oder durch ein feines Sieb scheidet. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wurde, sobald sich die Stärke abgesetzt hatte, von Dumas und Cahours nun so lange filtrirt, bis eine vollkommen klare Flüssigkeit entstand, und aus dieser durch Essigsäure, die mit dem 8—10fachen Volumen Wasser verdünnt ist, gefällt. Nach v. Liebig lässt man nur die Stärke durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit sich abscheiden und fällt aus der abgessenen milchig trüben Lösung. Der Niederschlag wird nach Dumas und Cahours mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet, pulverisirt und mit Aether ausgekocht, zuletzt in der Leere bei 140° getrocknet.

Ich habe diess Verfahren mehr oder weniger modificirt angewandt. Die Samen wurden im eisernen Mörser zu einem ziemlich feinen Pulver zerstossen — was bei den meisten derselben ohne vorangehendes Trocknen ausführbar ist — die Schalen abgesiebt und das Pulver dann mit kaltem Wasser, etwa der 7—8fachen Gewichtsmenge übergossen; unter häufigem Umrühren liess man die Auflösung nun bei möglichst niedriger Temperatur, die ich immer zwischen 4—8° C. zu erhalten suchte, sich vollziehen, klärte nach etwa 6 Stunden durch Decantiren und hob darnach mit dem Heber die überstehende trübe Flüssigkeit ab, welche durch Decantiren während 12—16 Stunden bei etwa 4—5° C. von darin suspen-

ückstand brachte man
 lte ihn, nachdem die
 bgesondert war, noch-
 —5fachen Menge. Aus
 keiten, sobald sie sich
 d geklärt hatten, fällte
 8), von welcher man so
 Vermehrung des Nieder-
 lüssigkeit schmeckt dar-
 ober eine stark saure Reac-
 Niederschlag in kürzerer
 und die überstehende klare
 e filtrirt, ebenfalls bei mög-
 der Filterinhalt, nachdem
 t 40—50procentigem Wein-
 g mit diesem schrumpft die
 ig und lässt sich nach einiger
 menhängenden Klumpen vom
 a im Becherglase unter mög-
 ammenhängenden Massen mit
 von erst schwachem, zuletzt sehr
 bei häufigem Umrühren immer
 se einwirken liess, gewaschen,
 hnlicher Temperatur, so lange
 extrahirt; zuletzt wurde durch
 Alkohol gewaschen, ausgepresst
 efelsäure getrocknet *).

en, dass, wie auch schon v. Liebig
 sprüngliche wässrige Lösung sich
 auch wenn sie längere Zeit, als wie
 lassen bleibt; sie erscheint von fein
 n Materien immer mehr oder weniger
 ch Essigsäure sind daher selbst nach
 reise noch nicht völlig rein. Uebrigens
 ill, die Lösungen bei niederer Tempe-
 nen lassen, ohne befürchten zu dürfen,
 n Alkohol kann man unbeschadet der Eigen-
 urch Erhitzen im Wasserbade entfernen.

2) Gepulverte Substanz wird einige Minuten lang mit einer Mischung von gleichem Volumen concentrirter, reiner Schwefelsäure und Wasser gekocht. Reine Substanz löst sich dabei zu einer klaren, tief braungelben oder braunrothen Flüssigkeit, welche auch nach Verdünnen mit Wasser bei längerem Stehen völlig klar bleibt; enthält die Substanz noch einige Mengen fremde Körper: Gummi, Stärke, Cellulose u. a. m., so ist die Lösung auch nach längerem Kochen trübe und setzt, mit Wasser verdünnt, bald schwarzbraune Flocken ab.

3) Die Lösung der Substanz in kalihaltigem Wasser versetzt man mit 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und etwa noch einigen Tropfen Kalilauge, und schüttelt durcheinander; reine Substanz giebt eine völlig klare, schön violette oder röthlich-violette, unreine dagegen eine mehr blaue, bisweilen noch durch hellblaue Flocken getrübtte Flüssigkeit.

Die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Reactionen ist vielfach durch einzelne, namentlich Stickstoffbestimmungen, mehrfach auch durch vollständige Analyse der betreffenden Materien, dargethan worden, so dass sie zur Orientirung vollständig ausreichen. Meist bediente ich mich der Kürze halber nur der Reaction 2; sie ist schnell ausgeführt und sehr zuverlässig, indessen wurden häufig alle 3 Reactionen angewandt.

Sobald nun durch diese Proben eine noch erhebliche Beimischung fremder Stoffe in den Präparaten erkannt war, wurde eine weitere Reinigung derselben in der Weise bewirkt, dass man sie, gepulvert, mit kalihaltigem Wasser (0,1—0,2 p.C. Kali enthaltend) in der Kälte behandelte; sie lösten sich darin unter häufigem Durchschütteln binnen 1—2 Tagen auf, mit Zurücklassung der verunreinigenden Stoffe, die gewöhnlich, da die Filtration ungemein langsam *) verlief, durch Decantiren bei niedriger Temperatur abgeschieden wurden. Man fällte dann

*) Es ist hierbei nicht unbedingt erforderlich, diese niederen Temperaturen festzuhalten, da die Lösungen bei nicht zu hoher Zimmerwärme Wochen hindurch unverändert bleiben; die Bedingungen für bald eintretende Gährung sind bei dem vorhandenen Grade der Reinheit der Lösungen nicht mehr in dem vorhandenen Maasse gegeben, wie bei frischen Lösungen aus den Samen.

obene Flüssigkeit mit

verschiedener Legumin-
dadurch ab, dass ich
gefällten Niederschläge,
gewaschen waren, sofort
angegeben, weiter be-
suchten Zustände leichter

standen bei mir Zweifel
ssigkeit dieser Reinigungs-
schlag aus Linsen mit bräun-
d in mir Anfangs die Mei-
ch eine solche schwach wir-
e und der später erhaltene
in könnte. Die Meinung er-
det; das Legumin der Linsen
erschuss an Alkali mit dieser
setzung oder Veränderung in
en. In der angewandten Ver-
ede stärkere Erwärmung ver-
t zersetzend auch auf die Le-

Kali oder verdünnte Kalilauge
nützlich, da immer zu befürchten
irken. Selbst die Anwendung von
concentrirtem Zustande schliesst
die Substanzen verändert werden;
ade ebenfalls nie benutzt.

verschiedenen Präparate.

nmung der Asche.

ellten Präparate von Pflanzen-Casein
rbrennlich oder geben vielmehr zu-
breunliche Kohle, dass es mir nicht
si sehr vorsichtigem Erhitzen in mög-
und später gesteigerter Temperatur
bare Aschenbestimmung zu erlangen.

Da ich den Grund hierzu in dem Gehalt der Substanzen an Phosphorsäure (oder Phosphor), welche die Kohle zuletzt durchzieht oder inkrustirt, und den Zutritt der Luft ausserordentlich erschwert, vermuthete, so suchte ich nach Mitteln, dieser Wirkung der Phosphorsäure vorzubeugen. Es musste eine Substanz sein, die, in der Hitze unveränderlich, keine Verbrennungsprodukte zurückhielt, jedoch geeignet war, die Phosphorsäure zu binden und sich innig mit der zu veraschenden Substanz mischen zu lassen. Ich wählte als solche Substanz den basisch phosphorsauren Kalk, wie man ihn durch Fällung einer sauren Lösung von Knochenasche erhält; durch wiederholtes Auflösen, Fällen und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags erhält man ein hinreichend reines Präparat, das getrocknet und feingepulvert dem Zwecke recht gut entspricht. Es wurden 2 bis 3 Grm. dieses Salzes, nachdem sie vollständig wasserfrei geglüht und dann gewogen waren, mit den fein gepulverten Substanzen (ca. 1 Grm.) im Platintiegel (durch Umrühren mit einem Glasstäbchen) möglichst innig gemischt, die Mischung dann langsam bei sehr gelinder Hitze verkohlt und darnach so lange schwach geglüht, bis der Rückstand vollständig wasserfrei und kohlenfrei erschien; die darnach durch Wägung ermittelte Gewichtszunahme wurde als Gesamtmenge der Aschenbestandtheile berechnet.

Der phosphorsaure Kalk nimmt bei der Verbrennung keine $\Theta\Theta_2$ auf und verliert, wie es aus zahlreichen Bestimmungen, keine Phosphorsäure, nimmt dagegen zahlreiche Aschenbestandtheile auf. Die Menge der zur Aschenbestimmung angewandten Substanz gab beim Auflösen in Salzsäure nicht die kleinste Kohlensäureentwicklung zu erkennen.

Es kann übrigens der Gehalt der Leguminen an basischen Mineralkörpern, wenn aus saurer Lösung ein ringem Ueberschuss an Essigsäure, gefällt wird, nachweisbar sein; wenigstens muss diess aus den mitzutheilenden Phosphorsäurebestimmungen geschlossen werden. Der Gehalt an Alkalien äusserst gering ist, liesse sich durch nachweisen, dass man den zu Aschenbestimmung

präparate verbrauchten phosphorsuchte; es fanden sich Phosphate der alkalischen Säure sauren Flüssigkeit Versuchungen der Fällungsheit werden, überein.

Phosphorsäure (Phosphor).

Nach der bekannten Methode, Salpeter, bestimmt. Auf etwa 12 Grm. reines Kalihydrat begann die Schmelzung mit dann die übrige Menge nach Schwefelsäure Baryt wurde in dem er geglüht war, noch mit ausgezogen.

Alte Phosphorsäure füllte man in Wasser und Ansäuern mit und Ammoniak. Da aber diese Magnesia enthielt, so wurde wieder die Flüssigkeit abfiltrirt war, gefällt; verschiedene Male wurde geglüht und gewogen, dann in consistenz, die Lösung filtrirt und gefällt. Gewichtsverminderungen von 6—13

lösten sich fast immer in Wasser. Man fand sich wenige in der Lösung wie Flocken, — und gaben mit Salzung von Ammoniak niemals für sich; es darf daraus wohl geschlossen werden, dass Präparate keine oder nur Spuren

ungen erschien es mir nützlich, die Salpeter und Salpeter vor dem Zusatz der Wasser so weit zu erhitzen, dass sie voll und die in kleine Stükken zertheilte einmal zugefügte Substanz sofort an-

greift. Mit einem Silberspatel wurde fortdauernd bis zur Beendigung des Processes umgerührt.

Da sich die zu untersuchenden Protëinkörper in *kochender Salzsäure* in kurzer Zeit, bei 15—20 Minuten langem Kochen, *vollständig*, und wenn sie *rein* sind, *klar auflösen*, so glaubte ich die *Phosphorsäurebestimmungen* auch in diesen Lösungen ausführen zu können. Fügt man zu denselben, sobald sie, falls in Folge von Verunreinigungen wenige kohlige Flocken sich darin zeigen, filtrirt sind, Ammoniak in starkem Ueberschuss, so bleiben die braunen Flüssigkeiten klar, auch wenn man sie längere Zeit stehen lässt, geben aber mit Magnesiumsulfat einen *geringen Niederschlag*, der nicht immer aus ganz reiner Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia besteht. Ich filtrirte diese Niederschläge nach 24 Stunden ab und wog sie; es ergab sich hieraus, dass sie einen *nur kleinen Theil* der in den Substanzen *vorgefundenen Phosphorsäure enthalten*. Es werden bei Angabe der analytischen Resultate der verschiedenen Präparate die Ergebnisse dieser Bestimmungen mit angeführt werden. Ich glaubte auf diese Art die Menge von Phosphorsäure erfahren zu können, welche in Verbindung mit mineralischen Basen (mit Kalk oder Magnesia) als Verunreinigung noch vorhanden ist. Wenn ich auch den so ermittelten Zahlen einen grossen Werth nicht beimessen kann, da die Niederschläge nicht völlig rein waren und es bezweifelt werden muss, dass sie nur die an Basen gebundene Phosphorsäure enthalten, so bieten sie doch für einige Schlussfolgerungen gute Anhaltspunkte.

c) Bestimmung von N, O und H.

Für die Bestimmung des N wurde NH_3 in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, welche in 10 C.C. 0,40 Grm. Schwefelsäure enthielt und durch 25 C.C. Kalilauge aus reinem Kalihydrat neutralisirt wurde. Für diese Titrirung verwende ich als Lakmuspräparat ein solches, das nach Vogel's*) Vorschrift bereitet und hiefür sehr geeignet ist. Die Säure färbt sich durch Verbrennungsprodukte wohl etwas gelb, doch wirkt diese Färbung nur wenig störend beim Titriren; nur muss die NH_3 haltige Säure, falls sie trübe ist, durch ein mit Salzsäure

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 466.

veifelhaften Fällen wurde
e und Platinechlorid in be-
ndgültigen Entscheidung
iparats nur diese Methode

arden die Substanzen, die
anwandte, im Platinschiff-
später Θ -strom verbrannt.
ahrungen von Fresenius *)
umung der Schnelligkeit des
n mit verdünnter Schwefel-
ange Schicht grob gekörnten
(2 U-Röhren), hiernach durch
ihydrat geleitet. Selbst bei
hitzen der Substanz im Schiff-
derselben nicht ganz zu ver-
schaumige Kohle; diese aber
lich, selbst im Θ gas und es
werden, bis sie verbrennt. Ge-
ger Rest, eingeschlossen in die
oder deren Verbindung, unver-
ennung zu erleichtern und eine
her herbeizuführen, mischte ich
abstanz im Schiffchen, nachdem
s Verfahrens erprobt hatte, etwas
sisch phosphorsauren Kalk und
in befriedigender Weise. Da die
s ist, so lässt sich leicht erkennen,
ist oder nicht. Am besten gelingt
die Substanz in fein gepulvertem
, nachdem sie (im Schiffchen) ge-
rsaurer Kalk aus einem enghalsigen
und mittelst eines Platindrahtes ge-
lässt sich hiernach leicht so leiten,
im Erhitzen nicht stattfindet.

I. Die Proteinsubstanz der süssen und bittern Mandeln, gelben und blauen Lupinen.

Dieser Proteinkörper muss nothwendig von dem der Erbsen, Bohnen etc. unterschieden werden; sie sind nach ihrem gesammten Verhalten, nach ihrer Zusammensetzung und nach den Zersetzungsproducten beim Kochen mit Schwefelsäure ganz und gar verschieden.

a) Süsse Mandeln.

Die von Hülsen befreiten und gröblich zerstoßenen Samen wurden mit reinem Wasser extrahirt, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Der flockige Niederschlag setzt sich schnell zu Boden, und wurde, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgossen, filtrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol und Aether behandelt. Beim Uebergiessen mit Alkohol wird die Substanz bröcklich oder krümelig und bildet nach dem Trocknen in der Leere ein völlig weisses, mehliges Pulver. Von 178 Grm. gestossener Mandeln erhielt ich circa 27,5 Grm. Substanz.

Die Resultate der Analyse des Körpers sind folgende Substanz bei 130° getrocknet.

- 1) 0,230 Grm. gaben 0,414 CO_2 und 0,1345 H_2O = 0,113 C und 0,01495 H.
- 2) 0,197 Grm. gaben 0,352 CO_2 und 0,1185 H_2O = 0,096 C und 0,01317 H.
- 3) 0,197 Grm. gaben 0,354 CO_2 und 0,121 H_2O = 0,0966 C und 0,01344 H.
- 4) 0,308 Grm. gaben durch Titiren 0,055 N.
- 5) 0,2885 Grm. gaben 0,827 Platin-Salmiak = 0,0518 N.
- 6) 0,771 Grm. gaben 0,0205 Asche.
- 7) 0,793 Grm. gaben 0,0295 $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ = 0,0189 PO_5 .
- 8) 0,997 Grm. gaben 0,032 BaS = 0,0044 S.
- 9) 0,2944 Grm. eines anderen Präparats gaben bei der N-Analyse: 0,841 Platin-Salmiak = 0,0525 N.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

7.	8.	9.	Mittel
—	—	—	48,91 p.C.
—	—	—	6,63 "
—	—	17,83	17,89 "
—	0,44	—	0,44 "
6	—	—	2,66 "
—	2,38	—	(2,38) "

Substanz berechnete Zu-

deln.

Mandeln. Die reine Substanz falls ein mehliges Pulver. net.

0,4565 $\text{C}\Theta_2$ und 0,150 $\text{H}_2\Theta$

durch Titiren 0,0498 N.

0,847 Platin - Salmiak =

0,027 $\text{BaO}, \text{SO}_3 = 0,0037 \text{ S.}$

n 0,0107 Asche.

18 $2\text{MgO}, \text{PO}_5 = 0,0115 \text{ PO}_5.$

setzung:

auf aschefreie			
5.	6.	Mittel	Subst. ber.
—	—	50,00	50,63
—	—	6,70	6,88
—	—	17,75	17,97
39	—	0,39	0,40
—	1,23	1,23	—
—	(1,20)	(1,20)	—
—	—	—	24,12

(Lupinus luteus).

in so grossen Mengen erbauten versucht worden.

reagiren stark sauer, ebenso die

Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit destillirtem Wasser entsteht und wird von diesem allein eine nur geringe Menge des Proteinkörpers gelöst, da Essigsäure auch nach einigen Stunden nur wenig Substanz fällt. Setzt man aber zu dem mit Wasser vermischten Pulver nach und nach und unter heftigem Umrühren so viel Kali, bis eine bleibende schwach alkalische Reaction wahrzunehmen ist, so giebt die Flüssigkeit, nachdem sie durch Decantiren geklärt, dann filtrirt ist bei Zusatz von Essigsäure beträchtliche Mengen eines Niederschlags. Die Fällung setzt sich rasch ab, so dass die überstehende Flüssigkeit schon nach einigen Stunden abgeseiht werden kann; wird dann filtrirt, mit Wasser gewaschen und darnach mit Weingeist behandelt, so verwandelt sich die dichte Substanz in eine krümliche oder bröckliche Masse, die mit Alkohol, dann mit Aether gereinigt und in der Leere über Schwefelsäure getrocknet ein gelblichweisses, etwas zusammenbackendes Pulver darstellt.

Um bei 500 Grm. gepulverter Lupinen die alkalische Reaction zu erhalten, war der Zusatz von 7,5 Grm. Kalihydrat = 6,3 Grm. Kali erforderlich. Die Essigsäure darf nicht in grossem Ueberschuss hinzugefügt werden, da die Substanz sich in stark saurer Flüssigkeit leicht und in grösserer Menge auflöst.

Zur Gewinnung der Substanz in möglichst grosser Reinheit, löste ich nochmals in kalihaltigem Wasser (4 Grm. Kalihydrat auf 100 Grm. gelöst in 2 Liter Wasser), filtrirte dann und fällte mit Essigsäure vorsichtig bis zur Bildung eines grossflockigen, schnell sich absetzenden Niederschlags, den ich dann in gewöhnlicher Weise weiter behandelte.

Man erhält beträchtliche Mengen des Körpers, je nach der Reinheit desselben 15—20 p.C. der angewendeten Lupinen; 500 Grm. gaben mir ca. 101 Grm. nicht ganz reine Substanz, andere 400 Grm. gaben 62 Grm., also ca. 15 p.C. reine Substanz, 1000 Grm. gaben 170 Grm. ziemlich reine Substanz.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

- 1) 0,1865 Grm. gaben 0,343 CO_2 und 0,1165 H_2O = 0,0935 C und 0,01294 H.
- 2) 0,312 Grm. gaben 0,916 Platin-Salmiak = 0,0574 N.

0,039 S.

0,0147 PO₅.

d 0,1255 H₂O =

0366 N.

= 0,0088 S.

auf aschetreig		
s.	Mittel	Subst. ber.
—	50,10	50,83
—	6,82	6,92
85 —	18,12	18,40
—	0,87	0,90
—	—	0,91
—	—	1,45
—	—	(1,44)
—	—	23,24

iner Zusammensetzung
n dem der Mandeln so
t wird, beide seien iden-
iel Schwefel enthält, als
Identität nicht wohl be-
erden, dass sie sich sehr
at nur durch den Gehalt
ilen bis ich Näheres über
er festgestellt habe, sollen
werden.

der Substanz der Lupinen
nen. Sie löst sich in sehr
schüttelt man dieselbe an-
her Temperatur und filtrirt
er Galläpfeltinctur eine ge-
Reagens eine sehr schwache
t beim Kochen nicht grösser
ersetzt zu werden, löst sich
Lösungen von Kali, Natron
gelblich gefärbt; Säuren, bis
inzugefügt, fallen sie daraus

unverändert. Auch die basischen Alkalisalze der Phosphorsäure sind gute Lösungsmittel, gleich wie die neutralen kohlensauren Alkalien.

Verdünnte Essigsäure löst schon in der Kälte leicht in namhafter und in um so grösserer Menge, je concentrirter sie ist; beim Kochen werden auch von verdünnter Säure grössere Mengen völlig klar zu einer schwach gelblich gefärbten und beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit, aus welcher durch Absättigen mit Alkalien bis zur schwach sauren Reaction ursprüngliche Substanz gefällt wird, gelöst. Aehnlich der Essigsäure verhält sich die Weinsäure.

Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, giebt nach kurzem Kochen eine schwach röthlich-braun gefärbte, klare Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten gelblich ist und völlig klar bleibt. Mit concentrirter Salzsäure erhält man beim Erwärmen im Wasserbade bald eine schwach violettblaue klare Flüssigkeit.

Im frischgefällten Zustande oder trocken mit Wasser durchfeuchtet, zeigt sich die Substanz sehr klebrig und giebt bei langsamer Verdunstung des Wassers an der Luft oder über Schwefelsäure eine gelbliche, glashelle, klare, der Unterlage fest anhaftende Masse, die sich leicht wieder in kalihaltigem Wasser und in Essigsäure löst. Beim Erhitzen schmilzt sie sehr bald, zersetzt sich dann unter starkem Schäumen mit Zurücklassung schwierig verbrennender Kohle.

Sehr bemerkenswerth ist die Zersetzung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wie bei den Kleber-Proteinstoffen *Glutaminsäure* (5—6 p.C. der angewandten Substanz) entsteht und neben anderen noch nicht näher untersuchten Körpern die Säure, welche auch Erbsen-Legumin liefert und die ich *Leguminsäure* nannte. Bezieht sich dieser Zersetzung verweise ich auf eine besondere Mittheilung.

Die angegebenen Reactionen und Eigenschaften des Proteinkörpers lassen kaum verkennen, dass derselbe viel Aehnlichkeit hat mit dem Gliadin oder Pflanzenleim; insbesondere wird durch den Nachweis der *Glutaminsäure* unter seinen Zersetzungsproducten die Ansicht, derselbe sei ein den Kleber-proteinstoffen, speciell dem *Gliadin* nahestehender Körper in

t habe ich freilich nur für
 eser Säure nachgewiesen
 auf spätere Zeit vertagen
 grosser Aehnlichkeit der
 die Substanz der Mandeln
 acte liefern.

dass der Proteinkörper der
 Gruppe der Kleberproteïn-
 anselben, da er bis jetzt noch
 in Vorschlag.

ten alkalischen Lösung des
 gsäure vorsichtig bis zur Bil-
 ell sich absetzenden Nieder-
 in weiterer Zusatz von Säure
 er dichten flockigen Körpers,
 lutins mit Essigsäure zu sein
 en ergab 48,6 p.C. C, 6,60 H
 niedrigeren C- und H-Gehalt.

e Lupine.

s häufig angebauten blaublüh-

und die wässrige Lösung der-
 es ist aber auf ein gleiches Ge-
 utralisation erforderlich als bei
 t nur wenig daraus, beträchtliche
 z von Kali bis zur alkalischen
 von 200 Grm. mit reinem Wasser
 mit Essigsäure nur 6,2 Grm. nicht
 em N-Gehalt von 15,4 p.C.

fischer Lösung wurde nach voraus-
 t Alkohol und Aether, wieder in
 st und darnach die Substanz durch
 a Säure in 2 Portionen gefällt, die
 g bezeichne. Beide Niederschläge
 voluminöser als die Substanz der
 kommen weiss. In ihrem Verhalten

von dem Conglutin der letzteren kaum verschieden, zeigen sie doch eine etwas andere Zusammensetzung, sind aber wahrscheinlich nur als weniger reines Conglutin, dessen Reindarstellung nicht gelungen ist, anzusehen.

Als analytische Ergebnisse erhielt ich
von Fällung I.

- 1) 0,201 Grm. gaben 0,367 $\Theta\Theta_2$ und 0,125 $H_2\Theta$ = 0,1001 Θ und 0,0139 H.
- 2) 0,218 Grm. gaben 0,394 $\Theta\Theta_2$ und 0,133 $H_2\Theta$ = 0,1074 Θ und 0,0148 H.
- 3) 0,2375 Grm. gaben 0,620 Platin-Salmiak = 0,0389 N.
- 4) 1,063 Grm. gaben 0,034 schwefels. Baryt = 0,00466 S.
- 5) 0,791 Grm. gaben 0,019 $2MgO, PO_5$ = 0,0121 PO_5 .
- 6) 0,846 Grm. gaben 0,0145 Asche.

Darnach ist die procentige Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf Asche und PO_5 -freie Substanz
Θ . . .	49,80	49,26	—	—	—	—	49,53	50,66
H . . .	6,91	6,79	—	—	—	—	6,85	7,03
N . . .	—	—	16,37	—	—	—	16,37	16,65
S . . .	—	—	—	0,44	—	—	0,44	0,45
Asche .	—	—	—	—	—	1,71	1,71	—
mit PO_5	—	—	—	—	1,53	—	(1,53)	—
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	—	25,21

Die II. Fällung gab

48,58 Θ , 6,57 H, 16,55 N, zeigte sich also geringhaltiger an Θ und H, als die erste Fällung.

Ich versuchte nun die Darstellung einer reineren Substanz durch Auflösen in starker Essigsäure, in welcher sich die Masse leicht bis auf einen nicht bedeutenden Rest, der abfiltrirt wurde, auflöste und fällte mit Kali, so, dass die Flüssigkeit schwach sauer blieb. In dem erhaltenen Niederschlage fand ich 17,17 p.C. N. — Ferner wiederholte ich mit der Fällung I die Auflösung in Kali und theilweise Ausfällung mit Säure und erhielt von der ersten Ausscheidung 16,83, von der zweiten 17,2 p.C. N. — Es scheint demnach, dass man durch die bezeichneten Verfahren eine N-reichere Substanz darzustellen im Stande ist; ich habe die Versuche aber bis jetzt nicht weiter fortgesetzt.

Ich lasse nun noch eine tabellarische Uebersicht der Analysen des Conglutins aus Mandeln und Lupinen folgen, wobei zum Vergleich die Analysen von Dumas und Cahours und Norton aufgeführt sind.

Gef.	Bittere Mandeln.		Gelbe Blau Lupinen.	
	Ritthausen	Norton*)	R.	R.
C	50,24	50,50	50,63	50,66
H	6,81	6,50	6,88	6,92
N	18,37	17,33	17,97	18,40
P	24,13	24,24	24,12	23,24
R	0,45	0,32	0,40	0,91
		1,05		0,45
		(2,21)		

Uebersicht sind nur die auf asche- und phosphorsäurehaltigen Substanzen berechneten Analysen enthalten; man kann aber die Frage aufwerfen, ob nicht ein Theil der Phosphorsäure in der Substanz der bitteren Mandeln und gelben Lupinen in näherer Beziehung oder in inniger Verbindung zum Conglutin stehe? Ich löste, um hierüber eine Annahme zu machen, einen Ueberschuss von Salzsäure durch etwa 100 Grm. Substanz kochen, übersättigte die klare Lösung, nachher mit Ammoniak und fügte, als sie keinen Niederschlag gab, Magnesia-Lösung hinzu. Die nun entstandene Fällung filtrirte ich nach 24 Stunden ab. Es

0,039 Grm. Substanz
der bitteren Mandeln
0,005 Grm.
= 0,0032 p. C. PO_5
= 0,31 p. C. PO_5
Es blieb demnach
nicht gefällt
0,89 p. C.
0,96 p. C.

*) Vor dem Kochen mit Aether und Alkohol in starkem Ammon gelöst; enthielt 0,17 p. C. Asche.
b) Nicht in Ammon gelöst; enthielt 0,55 p. C. Asche.
(Fortsetzung folgt.)

IX.

Das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für
chemische Industrie in Mainz.

Von

B. Fresenius.

Fr. Knapp sagt in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie, 3. Aufl. I, 218, nachdem er die von Violette ermittelten Resultate über die Verkohlung des Holzes bei verschiedenen Temperaturen mitgetheilt hat:

„Es bestehen mithin zwischen Holz und Schwarzkohle Producte, welchedem Wirkungswerthe der letzteren fast gleichkommen bei einer um die Hälfte höheren Ausbeute. Diese Producte sind die sogenannten *Rothkohlen* und entsprechen einer Verkohlung, bei welcher 60—70 p.C. vom Gewicht des Holzes ausgetrieben werden. Diese Rothkohlen sind rothbraun von Farbe und Strich und nach Berthier wenig hygroskopisch. Sie haben vielfach die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen, ohne dass jedoch Resultate von bleibendem Werthe daraus hervorgegangen wären. So einleuchtend nämlich die Sache an sich ist, so gross ist die Schwierigkeit, im Grossen, eine Rothkohle von einem bestimmten Kohlunگزustande in gleichmässiger Beschaffenheit zu erzeugen.“

Diese Schwierigkeit ist als überwunden zu betrachten, denn der Verein für chemische Industrie in Mainz producirt ein solches Zwischenproduct zwischen Holz und Schwarzkohlen unter dem Namen „Rothholz“ schon seit etwa einem Jahre in immer grösseren Quantitäten und von so gleichmässiger Beschaffenheit, wie sich solche bei einem derartigen Verkohlungsproduct überhaupt nur erwarten liess.

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ist die Verkohlung bei dem Rothholze nicht ganz so weit getrieben als diess bei den Producten geschah, welche man bisher als Rothkohle bezeichnete, und es war daher zweckmässig, dass der neuen Waare auch ein neuer Name, das heisst der Name Rothholz, gegeben wurde.

1) Eigenschaften des Rothholzes.

Das Rothholz aus der genannten Bezugsquelle ist aus Buchenholz dargestellt; es hat, wenn man von der Farbe abzieht, noch ganz des Ansehen des Holzes. Es lässt sich wie dieses spalten, schneiden, sägen, raspeln etc. Der Widerstand, den es beim Zerbrechen leistet, ist jedoch geringer als der des unverkohlten Holzes. Die Farbe ist auf der frischen Spaltfläche vollkommen gleichmässig und zwar glänzend braun, zum Rothbraunen neigend; auf der Aussenseite sind die Scheite etwas dunkler, auch färben diese Aussenseiten etwas ab, während dies bei den Spaltflächen durchaus nicht der Fall ist. Auf Papier macht ein Stift von Rothholz nur bei starkem Aufdrücken einen schwachen braunen Strich, auf mattem Porzellan einen etwas stärkeren. —

Von Wasser wird das Rothholz nur schwer benetzt, so dass auf eine horizontale Rothholz-Spaltfläche gebrachte Wassergropfen darauf stehen bleiben und nicht wie auf einer Buchenholzspaltfläche bald zerfliessen.

Das specifische Gewicht des Rothholzes, d. h. seine Dichtigkeit als ganzes Stück, die lusterfüllten Zwischenräume mitgerechnet, ist bedeutend geringer, als das des Buchenholzes und beträgt im mittleren Durchschnitt 0,54, während ich das spez. Gew. vollkommen lufttrocknen Buchenscheitholzes zu 0,654 fand.

Die Bestimmungen wurden mit gewogenen Stücken von etwa 20 Grm. ausgeführt, welche einen dünnen Ueberzug von Paraffin erhielten, dessen Gewicht bestimmt wurde. Man ermittelte, wie viel Wasser durch die Stücke verdrängt wurde, und nahm natürlich bei der Berechnung auf das durch die geringe Paraffinmenge verdrängte Wasser Rücksicht.

Das Rothholz ist sehr wenig hygroskopisch. Ein Stück Rothholz im Gewichte von 34,219 Grm. 48 Stunden lang bei 17° C. in einem zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllten Kolben so aufgehängt, dass es nicht in das Wasser tauchte, nahm nur um 0,159 Grm. zu, somit um 1,63 p.C.

Beim Liegen an der Luft gab das Rothholz das aufgenommene Wasser wieder vollständig ab, und schon nach we-

nigen Tagen hatte es sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen.

Legt man Rothholz andauernd in Wasser, so nimmt es allmählich eine etwas grössere Menge desselben auf, aber auch das so aufgesaugte wird beim Liegen an der Luft ziemlich rasch wieder abgegeben.

Das Rothholz ist weit entzündlicher als das trockenste Buchenholz. Ein nicht allzu dicker Rothholzspan lässt sich mit Hilfe eines Zündhölzchens entzünden und brennt mit Leichtigkeit weiter. Beim Verbrennungsacte entwickelt das Rothholz zunächst und relativ rasch eine grosse Masse brennbarer Gase, welche mit leuchtender Flamme verbrennen, und verwandelt sich in glühende Holzkohlen, welche dann weiter verbrennen.

2) Chemische Zusammensetzung des Rothholzes.

Das frisch dargestellte Rothholz ist wasserfrei, solches aber, welches längere Zeit hindurch an der Luft gelegen hat, also lufttrockenes Rothholz, enthält eine geringe Menge Wasser. 1,3194 Grm. Rothholz in kleinen Splittern verloren, 10 Stunden hindurch bei 110° C. getrocknet, 0,0592 Grm., entsprechend 4,487 p.C. hygroskopischer Feuchtigkeit (worin 0,4986 p.C. Wasserstoff). Zum Behufe der Elementaranalyse wurde das lufttrockene Rothholz in reinem Sauerstoffgas verbrannt. Die Verbrennungsproducte strichen über eine lange Schicht gekörnten glühenden Kupferoxyd's, bevor sie in die Absorptionsapparate gelangten.

Bei drei Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

Angewandtes Rothholz	Erhaltene Kohlensäure	Erhaltenes Wasser
1) 0,1940	0,3746	0,1070
2) 0,2037	0,3940	0,1140
3) 0,3155	0,6074	0,1839

Daraus berechnen sich folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	52,66	52,75	52,51
Wasserstoff . . .	6,13	6,22	6,48

oder im Mittel:

Kohlenstoff . .	52,64
Wasserstoff . .	6,28

Beim Verbrennen im Platintiegel lieferten 25 Grm. Rothholz 0,1225 Grm. Asche oder 0,490 p.C.

Diese 0,1225 Grm. Asche enthielten 0,0158 Grm. Kohlensäure, somit beträgt die Kohlensäure in der Asche, bezogen auf 100 Theile Rothholz, 0,06321 Theile, entsprechend Kohlenstoff 0,0172 Theile. Dieser in der Asche in Gestalt von Kohlensäure zurückgehaltene Kohlenstoff ist somit dem gefundenen mittleren Kohlenstoffgehalt noch zuzurechnen, während von dem gefundenen Wasserstoff der abzuziehen ist, welcher dem hygroskopischen Wasser angehört, nämlich 0,4986, wenn der in organischer Substanz vorhandene Wasserstoff resultiren soll.

Mit Berücksichtigung dieser Correcturen ergibt sich alsdann für das lufttrockene Rothholz folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,66
Wasserstoff	5,78
Sauerstoff nebst Spuren von Stickstoff	36,64
Kohlensäurefreie Asche	0,43
Wasser	4,49
	100,00

8) Wärmeeffect des Rothholzes aus der Elementaranalyse berechnet und verglichen mit dem des lufttrockenen

Buchenholzes.

Wenn schon es bekannt, dass die Berechnung des Wärmeeffects aus der Elementaranalyse der Brennstoffe die Sicherheit nicht bietet, welche man ihr früher beilegte*), so gibt sie doch Annäherungswerthe und vergleichbare Zahlen, wenn die Effecte chemisch ähnlicher Brennstoffe nach denselben Principien berechnet werden. Aus diesem Grunde sollen die so sich ergebenden Wärmeeffecte des Rothholzes mit denen des lufttrockenen Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) verglichen werden. Das letztere enthält aschen- und wasserfrei im Mittel der Analysen von Schödler und Petersen, von Chevandier und von Baer:

Kohlenstoff	48,88
Wasserstoff	6,12
Sauerstoff	45,00
	100,00

*) Vergl. Knapp a. a. O. S. 298 u. f.

Lufttrockenes Buchenholz, wie es gewöhnlich als Brennmaterial benutzt wird, mit 20 p.C. Wasser und Asche, enthält somit in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	4,90
Sauerstoff	36,00
Wasser und Asche . .	20,00
	<hr/>
	100,00

a) *Absoluter Wärme-Effect.*

Da die 36,00 p.C. Sauerstoff, welche das lufttrockene Buchenholz enthält, 4,50 Wasserstoff zur Wasserbildung verlangen, so bleiben für den Heizeffect nur übrig die 39,10 p.C. Kohlenstoff, und 0,40 p.C. Wasserstoff, welche, wenn man den absoluten Wärmeeffect des Kohlenstoffs zu 8080 und den des Wasserstoffs zu 34462 annimmt, 3297 Wärmeeinheiten liefern, von denen die abzuziehen sind, welche durch Ueberführung des vorhandenen und erzeugten Wassers in Wasserdampf verloren gehen, nämlich 6,52 (Wasser + $\frac{9}{8}$ O) = 394 W. E.

Ein Gewichtstheil lufttrockenes Buchenholz übt somit einen Heizeffect von 2903 (C = 8080) oder von 0,36 (C = 1) aus.

Berechnen wir nun den absoluten Wärme-Effect des lufttrockenen Rothholzes nach denselben Principien, so erhalten wir 4371 Wärmeeinheiten (C = 8080) oder 0,541 (C = 1). Der Wärme-Effect, den man mit *gleichen Gewichtstheilen* lufttrockenen Buchenholzes und lufttrockenen Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz): 1,5 (Rothholz), und man muss somit der Theorie nach 150 Pfund lufttrockenes Buchenholz aufwenden, um den Effect von 100 Pfund lufttrockenem Rothholz zu erreichen.

b) *Specifischer Wärme-Effect.*

Derselbe repräsentirt bekanntlich die Wärmemenge, welche ein bestimmtes *Volumen* eines Brennmaterials bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt, und wird durch das Product ausgedrückt, welches man erhält, wenn man das spec. Gew. des Brennmaterials mit dem absoluten Wärme-Effect multiplicirt.

Derselbe ist somit für Rothholz:

$$0,54 \times 4371 = 2360.$$

Für lufttrockenes Buchenholz:

$$0,654 \times 2903 = 1899.$$

Der Wärmeeffect, den man mit gleichen Raumtheilen lufttrocknen Buchenholzes und Rothholzes zu erzielen vermag, erhält sich somit wie 1 (Buchenholz): 1,243 (Rothholz), und man muss somit der Theorie nach in runden Zahlen $1\frac{1}{4}$ Stecken oder Klafter lufttrocknes Buchenholz aufwenden, um den Effect von 1 Stecken oder Klafter Rothholz zu erreichen.

e) *Pyrometrischer Wärme-Effect oder Verbrennungstemperatur.*

Denkt man sich, dass 1 Kilogramm lufttrockenes Buchenholz, von der zuvor angenommenen Zusammensetzung, auf Kosten der gerade nöthigen Menge atmosphärischer Luft verbrannt wird, so werden als zu erhitzende Gase erhalten:

1,43 Kilogr. Kohlensäure,

0,64 " Wasserdampf,

3,58 " Stickstoff.

Multiplieirt man diese Mengen mit der specifischen Wärme der betreffenden Gase (und zwar habe ich bei den Berechnungen die von de la Roche und Berard ermittelten Werthe zu Grunde gelegt, wonach die specifische Wärme der Kohlensäure 0,221, die des Wasserdampfes 0,847, die des Stickgases 0,275 und die des Sauerstoffs 0,236 ist), so erhält man als Summe 1,842, und dividirt man mit dieser in 2903, den absoluten Wärmeeffect, so erhält man als pyrometrischen Effect des lufttrocknen Buchenholzes 1575°C .

Geht man dagegen von der Annahme aus, dass noch ein weiteres, dem zum vollständigen Verbrennen theoretisch nothwendigen Volum gleiches Volum atmosphärischer Luft aufgewandt werden müsse, um den Zweck der vollständigen Verbrennung wirklich zu erreichen, so sind bei obiger Annahme weiter zu erhitzen 1,07 Kilogr. Sauerstoff und 3,58 Stickstoff. Nach Multiplication mit den betreffenden Zahlen für die specifische Wärme erhält man alsdann 3,079 und durch Division dieser Zahl in 2903 als pyrometrischen Effect 243°C .

Beim Verbrennen von 1 Kilogrm. Rothholz von obiger Zusammensetzung mit der theoretisch nöthigen Luftmenge erhält man als zu erhitzende Gase 1,93 Kilogrm. Kohlensäure — 0,56 Kilogrm. Wasserdampf und 4,99 Kilogrm. Stickgas. Durch Multiplication mit den bezüglichen die specifice Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man 2,272 und durch Division dieser Zahl in 4371 (den absoluten Wärme-Effect) erhält man als pyrometrischen Wärme-Effect des Rothholzes 1924° C.

Bei Annahme der doppelten Luftmenge sind weiter zu erhitzen 1,5 Kilogrm. Sauerstoff und 4,99 Stickstoff. Nach Multiplication mit den die spec. Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man somit 4,001 und durch Division in 4371 als pyrometrischen Wärme-Effect 1093° C.

Bei Annahme der zum Verbrennen der Theorie nach nöthigen Luftmenge übertrifft somit die beim Verbrennen des Rothholzes erzeugte Hitze die beim Verbrennen lufttrocknen Buchenholzes um 349° C, bei Annahme der doppelten Luftmenge um 150° C.

Bei der Unsicherheit, wie viel überschüssige Luft factisch mit erhitzt werden muss, um die vollständige Verbrennung eines Brennmaterials herbeizuführen, und bei der Verschiedenheit der Angaben über die spec. Wärme des Wasserdampfs (0,847 nach de la Roche und Berard — 0,475 nach Regnault) haben die durch solche Berechnungen ermittelten Zahlen nur einen relativ geringen Werth; sie genügen aber jedenfalls um darzuthun, dass die Temperatur, welche durch Verbrennen von Rothholz auftritt, wesentlich höher ist, als die durch Verbrennen lufttrocknen Buchenholzes zu erzielende.

4) Praktische Versuche, um den Heizwerth des Rothholzes mit dem von lufttrockenem Buchenholze zu vergleichen.

Um den in gewöhnlichen Feuerungen factisch zu erzielenden Heizeffect des Rothholzes mit dem lufttrocknen Buchenholzes zu vergleichen, stellte ich zunächst einen Versuch an unter Benutzung eines viereckigen kupfernen Kessels von 120 Cm. Länge, 60 Cm. Breite und 25 Cm. Tiefe, der in meinem Laboratorium zur Darstellung von destillirtem Wasser und zu-

gesetzte Schränkchen enthält) zum Trocknen auf seiner horizontalen Oberfläche zu Dige-

ng befindet sich in der Art unter dem Kessel, dass die untere Fläche der Länge nach von der einen Seite zum andern streichen kann; die Verbrennungsproducte streichen einem Sandbade von 120 Cm. Länge, 60 Cm. m. Tiefe hin und gelangen erst dann in den

el wurde zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt und die Kohlen zum Sieden erhitzt, bis die Destillation im Gange war. Man entfernte jetzt die Steinbränne unter dem Kessel nach und nach 30 Pfund trocknen Buchenholzes und zwar so, dass die Destillation in möglichst gleichmässigem Gange blieb. Nach dem die 30 Pfund Holz verbrannt waren, was nach 25 Stunden und 25 Minuten der Fall war, wurde das destillierte Wasser gemessen; es betrug 22 Liter. Es wurde auch die Temperatur des Sandbades beobachtet, welches von den abgehenden Verbrennungsproducten bestrahlt wurde und zwar mittelst eines Thermometers, welches in den Sand eingesetzt war und während des folgenden Versuches an derselben Stelle einblieb.

Nach Ablauf von je 15 Minuten wurde der Thermometer abgelesen und es ergab sich so für die ganze Dauer des Versuches eine mittlere Temperatur des Sandbades von 133,2° C. Würden die angewandten 30 Pfund Holz vollständig verbrannt und alle erzeugte Hitze zur Verdampfung von Wasser verwandt worden sein, so hätte — wenn man den mittlern absoluten Wärme-Effect für das bei diesem Versuch angewandte Holz gelten lässt — die Menge des erdestillirten Wassers 79,2 Liter betragen müssen. Es betrug also nur 27,8 p.C. der durch Verbrennung des Holzes erzeugten Wärme (vollständige Verbrennung vorausgesetzt)

bedient, der Rest heizte das Sandbade durch Ausstrahlung und Ableitung

Der Versuch wurde nun in ganz gleicher Weise wiederholt, aber anstatt der 30 Pfund lufttrocknen Buchenholzes 30 Pfund Rothholz verwandt. Mit dieser Menge liess sich die Destillation $4\frac{3}{4}$ Stunden hindurch in sehr gutem Gange erhalten. — Die Menge des destillirten Wassers betrug 40,5 Liter, die mittlere Temperatur des Sandbades $112,1^{\circ}\text{C}$. Der Theorie nach hätten mit 30 Pfund Rothholz unter den beim Holze angeführten Voraussetzungen 119,25 Liter Wasser verdampft werden können, somit haben von der beim Verbrennen des Rothholzes im Ganzen erzeugten Wärme 34 p.C. zur Wasserverdampfung gedient, der Rest zur Heizung des Sandbades, Kamins etc.

Es verhält sich somit die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes, bei dem benutzten Destillirapparate, wie 54,32 : 100.

Ein zweiter analoger Versuch wurde mit einer runden Destillirblase vorgenommen, deren Zinnhelm abgenommen war, so dass das Wasser frei verdampfen konnte.

Der Kessel mit Wasser von 100°C . zu zwei Drittel gefüllt, wurde bedeckt gewogen und dann 10 Pfund lufttrocknes Buchenholz darunter verbrannt, so dass das Wasser stets im Sieden blieb. Der Versuch dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunden. Der Kessel wurde nunmehr wieder bedeckt und gewogen; es fand sich, dass 13 Pfund Wasser verdampft waren. Derselbe Versuch mit 10 Pfund Rothholz dauerte $2\frac{1}{6}$ Stunden und lieferte eine Wasserverdampfung von 24 Pfund. Es verhielt sich somit auch bei diesem Apparate die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes fast genau wie bei dem vorigen, nämlich wie 54,17 : 100.

Man erkennt somit, dass der bei verschiedenen Feuerungen praktisch sich ergebende Heizeffect, dem des Holzes gegenüber, sich noch weit günstiger stellt, als diess die Vergleichung der absoluten Wärmeeffecte erschliessen lässt, und zwar offenbar desshalb, weil in den gewöhnlichen Feuerungen vollständige Verbrennung bei Holz schwerer zu erreichen ist als bei Rothholz, und weil zweitens bei der an Wasserdampf reichen Holzflamme unter sonst gleichen Verhältnissen eine weit grössere Wärmemenge in den Schornstein gelangt als beim Verbrennen

des Rothholzes, wie man diess aus der Vergleichung der Sandbadtemperaturen bei den erstgenannten Versuchen recht deutlich ersieht, denn die Sandbaderhitzung repräsentirt ja gewissermassen schon verlorene Wärme.

5) Praktische Verwendung des Rothholzes.

Da der Verein für chemische Industrie in Mainz 1 Vol. Rothholz zu demselben Preise liefert, welchen 1 Vol. lufttrockenes Buchenholz hat, so ergiebt sich zunächst, dass das Rothholz ein *billigeres* Brennmaterial ist als das Buchenholz, weil man bei seiner Verwendung mit gleichem Geldaufwande weit grösseren Heizeffect erzielen kann. Gegenwärtig kostet in Mainz, frei ins Haus geliefert, 1 Vol. geschnittenes Buchenholz gleich 1200 Pfund 11 fl., und ebenso viel, frei ins Haus geliefert, ein gleiches Volum Rothholz gleich 920 Pfund.

Nach diesen Preisen hätten die beiden ersten in 4 genannten Versuchen aufgewandten 30 Pfund Holz, womit 22 Liter destillirtes Wasser erhalten wurden, 16,5 Kreuzer, und die 30 Pfund Rothholz, welche 40,5 Liter Wasser lieferten 21,5 Kreuzer gekostet; somit kommen auf 10 Liter destillirtes Wasser beim Brennen von Buchenholz 7,5 Kreuzer, beim Brennen von Rothholz dagegen nur 5,3 Kreuzer.

Das Rothholz ist ferner ein äusserst *bequemes* Brennmaterial, weil es sich so leicht entzünden lässt, dass das Anmachen von Feuer jeder Art mit Hülfe desselben ausserordentlich leicht ist, und weil man bei Verwendung in eisernen Oefen oder Heerden ein kleines Scheit nach dem andern anlegen kann, ohne fürchten zu müssen, dass das Feuer erlischt. Seine Leichtentzündlichkeit und die Raschheit, mit der es ohne weiteres in den vollen Verbrennungsprocess eintritt, macht es namentlich in solchen Fällen ausserordentlich angenehm, in denen man die Feuerwirkung, sei es in Heerden oder Oefen, geschwind herbeizuführen wünscht, und die Gleichmässigkeit seines Verbrennens lässt es namentlich für Thon- und sogenannte Porcellanöfen sehr geeignet erscheinen, weil bei diesen der Zeitpunkt, bei welchem die Ofenthüre zugebraut, beziehungsweise die Klappe geschlossen werden kann, sehr leicht und sicher zu treffen ist.

Das Rothholz empfiehlt sich auch als leicht *transportables* Brennmaterial, sei es im Hinblick auf Eisenbahn- oder sonstigen Achsen-Transport, sei es in Betreff des Transports aus dem Holzstall oder Keller in Küche und Zimmer, sofern bei gleichem factisch zur Verwendung kommenden Heizeffect das dazu erforderliche Rothholz kaum mehr als halb so viel wiegt, als Buchenholz. Das Rothholz ist weiter *ein sehr haltbares und leicht aufzubewahrendes* Brennmaterial, da es dem Vermodern und Verstocken gar nicht ausgesetzt, und sehr wenig hygroskopisch ist.

Es kann daher ebensogut im Keller wie im Holzstalle aufbewahrt werden, und selbst solches, welches im Freien liegt, und von Regen ganz durchnässt ist, erscheint schon nach wenigen trocknen Tagen zum Brennen wieder wohl geeignet.

Das Rothholz ist endlich als *intensive Hitze erzeugendes* Brennmaterial für viele industrielle Zwecke höchst geeignet und zwar überall da, wo man auf Holzfeuerung angewiesen ist und hoher Hitzgrade bedarf.

Diese liefert es weit besser und sicherer als das beste gedörrte Holz, und es eignet sich daher das Rothholz namentlich auch zur Verwendung in Brennöfen für Porzellan etc.

Auch die Eisenhüttenindustrie kann davon grossen Vortheil ziehen, da die Erfahrung bereits mit voller Sicherheit dargethan hat, dass beim Holzkohlen-Hochofenbetrieb ein gewisser Theil der Holzkohlen durch klein geschnittenes Rothholz mit erheblicher Kostenersparung ersetzt werden kann.

Wiesbaden, den 16. Jan. 1868.

X.

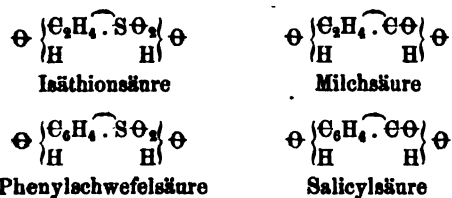
Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium
in Zürich.

I. Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure *).

Von

G. Städeler.

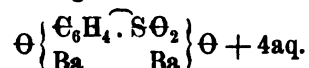
Die Phenylschwefelsäure: $C_6H_5SO_3H$ entsteht auf gleiche Weise aus dem Phenol, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Weingeist, und man nimmt desshalb an, dass beide Körper gleiche Constitution besitzen, obwohl die Eigenschaften des Phenols und des Weingeists einerseits, und die der Aethylschwefelsäure und der Phenylschwefelsäure andererseits sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Viel wahrscheinlicher war es für mich, dass die Phenylschwefelsäure der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt sei, und dass sie in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehe, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure:



Schon die grosse Beständigkeit der Phenylschwefelsäure und ihrer Salze, so wie das völlig gleiche Verhalten der Phenylschwefelsäure und der Salicylsäure gegen Eisenchlorid sprachen für das angedeutete Verhältniss. Im Uebrigen war meine Ansicht leicht experimentell zu prüfen. Steht die Phenylschwefelsäure der Salicylsäure in der That so nahe, wie es die Formeln ausdrücken, haben wir sie als eine Salicylsäure anzusehen, in welcher das Carbonyl durch Sulfonyl vertreten ist, so muss die Phenylschwefelsäure 1) auf gleiche Weise aus Phenol und

*) Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich. Juli 1867.

des gewöhnlichen Barytsalzes mit einer heiss gesättigten Barytlösung, worauf sich sofort ein schwerer, aus mikroskopischen Kugeln bestehender Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und mit kohlenstoffsaurem Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung war sehr schwer löslich und reagirte stark alkalisch. Sie war dem neutralen salicylsauren Baryt entsprechend zusammengesetzt und enthielt auch dieselbe Menge Wasser:



Die Formel verlangt 39,71 p.C. Baryum, gefunden wurden 39,79 p.C. Von dem Krystallwasser entwichen 3 Aeq. (berechnet 7,83, gefunden 7,34 p.C.) bei 150°. Das vierte Aequivalent wird sehr hartnäckig zurückgehalten. Der ganze Krystallwassergehalt beträgt 10,43 p.C. Die Gewichtsabnahme bei 225° betrug 9,76 p.C.

Vermischt man die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so tritt ebenfalls violette Färbung ein, aber weniger schön, und allmählich scheidet sich etwas Eisenoxyd ab.

Dieses Salz spricht entschieden gegen die bisher für die Phenylschwefelsäure angenommene Formel: $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{S} \Theta_2 \\ \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \Theta_2$.

Wäre diese Formel richtig, so könnte ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung nicht existiren.

Die Phenylschwefelsäure, oder besser *Phenylsulfonsäure*, enthält offenbar, ebenso wie die Salicylsäure (Phenylcarbonsäure), 2 Hydroxylatome, von denen das eine mit Sulfuryl, das andere mit Phenylen verbunden ist. Dem entsprechend reagiren die Salze mit 1 At. Base neutral, die mit 2 At. Base alkalisch.

Es konnte jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich auch eine der Sulfosalicylsäure entsprechende Disulfonsäure werde darstellen lassen. Diese Säure entsteht in der That sehr leicht. Man braucht nur Phenylsulfonsäure oder ihr Barytsalz mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, dann mit Wasser zu verdünnen und mit kohlenstoffsaurem Baryt zu sättigen, so schießt beim Verdampfen das Barytsalz der

einem solchen Falle wurden nur 8,48 p.C. Wasser gefunden. Stellt man das zerriebene Salz über Schwefelsäure, so entweicht das Wasser ziemlich bald fast vollständig.

Nachdem ich mich durch die vorstehenden Versuche mit den Eigenschaften des phenylschwefelsauren Baryts näher bekannt gemacht hatte, liess ich Schwefelsäureanhydrid auf Phenol einwirken. Bei einer so starken Säure schien mir die Mitwirkung von Natrium überflüssig zu sein. In einem mit Wasser abgekühlten Kolben, welcher krystallinisches Phenol enthielt, wurden so lange die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis die Krystalle zu einem farblosen Syrup zerflossen waren. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und die milchige nach Phenol riechende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das klare Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Krystallbrei, der deutlich nach Phenol roch und durch eine anhängende Barytverbindung des Phenols, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, stark alkalisch reagirte. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das freige wordene Phenol durch Erhitzen entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es schossen jetzt dieselben aus zarten Nadeln bestehenden Drusen an, wie man sie bei der gewöhnlichen Darstellung des phenylschwefelsauren Baryts erhält. Die Krystalle reagirten vollkommen neutral, gaben mit Eisenchlorid ein prachtvolles Violett, und enthielten im lufttrocknen Zustande 10,15 p.C. Wasser und 25,39 und 25,46 p.C. Baryum.

Aus der Analyse und allen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung geht hervor, dass das Phenol durch Schwefelsäureanhydrid und durch Schwefelsäurehydrat in dieselbe Säure übergeführt wird, in Phenylschwefelsäure.

Ich versuchte nun eine Verbindung der Phenylschwefelsäure mit 2 At. Baryum *) darzustellen, indem ich genau so verfuhr, wie Piria zur Darstellung des sog. neutralen salicylsauren Baryts. Ich vermischte eine warme concentrirte Lösung

*) Ba = 68,5.

longen Tafeln mit zugeshärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhombischen Prisma von nahe 120° und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:



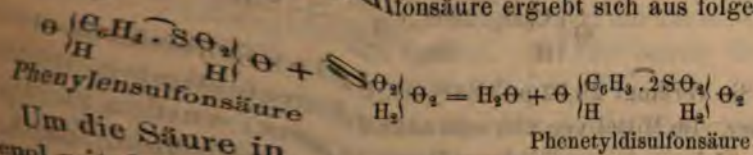
Sie verlangt 29,72 p.C.-Baryum, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 p.C. Baryum, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes musste auf 225° erhitzt werden. Zwischen 100 und 120° entweichen 7 Aeq. Wasser.

Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen und man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwas von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen ein, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, und in einem Falle hatte sich soviel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dass es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse wurde durch Pressen von der Mutterlauge befreit und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser behandelt. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler phenetyldisulfonsaurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

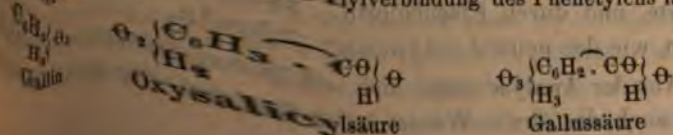
Aus der Analyse ergab sich, dass in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfon-

neuen Säure an. Vom phenylsulfonsauren Baryt unter-
scheidet sich dieses Salz schon durch seine Form, seine ge-
ringere Löslichkeit (es bedarf bei 15° 5,1 Th. Wasser zur Lö-
sung), und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es
nicht violett, sondern rubinroth gefärbt wird. Ich nenne diese
Säure Phenetyldisulfonsäure, da sie das vom Benzol abstammende
trivalente Radical Phenetyl *) enthält, das mit zwei seiner Va-
lenzen an zwei Sulfurylato me gebunden ist. Die Bildung der
Säure aus der Phenylsulfonsäure ergibt sich aus folgender
Gleichung:



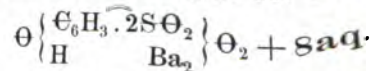
Um die Säure in grösserer Menge darzustellen, habe ich
Phenol mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure
vermischt, und die Mischung einige Stunden auf dem Wasser-
bade oder kürzere Zeit über freiem Feuer auf etwa 200° er-
hitzt. Darauf wurde das Filtrat zur Krystallisation verdampft.
Baryt gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft.
Das phenetyldisulfonsaure Baryt schoss dann in kurzen dicken
Nadeln, die gewöhnlich zu Drusen oder Krusten verwachsen
sind. Einmaliges Umkrystallisiren vollkommen
reinen neutral reagirenden Krystallen ein saures
Salz, indem ich die zerriebenen Kry-
stalle in soviel Normalschwefelsäure löste,
als zur Bildung der Hälfte des Baryts erforderlich war. Beim
Erkalten krystallisirte das neutral rea-
girende Salz in grossen glas- und perlmutterglänzenden ob-

Phenyl: C_6H_5 , Phenylen: C_6H_4 , Phenetyl:
 C_6H_5 . — Das Phenetyl ist das Radical der so-
genannten Gallussäure, für die der Name Gallin passender sein
würde, weil eine Valenz an Carboxyl gebunden, bildet es das Radical
der Gallussäure. Die Carboxylverbindung des Phenetyls ist das



longen Tafeln mit zugeschärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhombischen Prisma von nahe 120° und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:



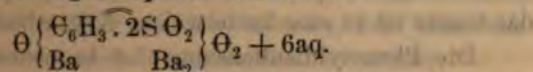
Sie verlangt 29,72 p.C.-Baryum, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 p.C. Baryum, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes musste auf 225° erhitzt werden. Zwischen 100 und 120° entweichen 7 Aeq. Wasser.

Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen und man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwa von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, in einem Falle hatte sich soviel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dass es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse wurde durch Pressen von der Mutterlaugen und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser befreit. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler Baryt und saurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges phenetyldisulfonsaures Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

Aus der Analyse ergab sich, dass in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfonsäure

saure durch Baryum vertreten war. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung entsprach der Formel:

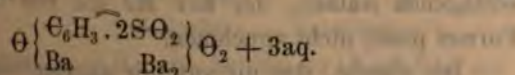


Sie verlangt 40,34 p.C. Baryum, 12,56 Schwefel und 10,60 Wasser. Gefunden wurden 40,40 p.C. Baryum (Mittel von 2 Bestimmungen) und 12,48 p.C. Schwefel. Bei 170° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,07, gefunden 7,03 p.C.), und es bleibt ein Salz mit 2 Aeq. Wasser zurück, das nur schwierig den ganzen Wassergehalt verliert. Bei 225° betrug die Gewichtsabnahme 9,73 statt 10,60 p.C.

Die auffallende Erscheinung, dass dieses schwerlösliche Salz in die Mutterlauge übergeht, erklärt sich daraus, dass dasselbe in ansehnlicher Menge von dem neutralen Salz gelöst wird. Ob dabei eine Verbindung von bestimmtem Aequivalentverhältniss entsteht, habe ich nicht untersucht.

Ein anderer Weg zur Darstellung des Salzes besteht darin, dass man eine heisse concentrirte Lösung des neutralen phenetyldisulfonsauren Baryts mit einer heiss gesättigten Barytlösung vermischt. Das sich alsbald abscheidende undeutlich krystallinische Salz enthält aber nur 3 Aeq. Krystallwasser, von denen 2 Aeq. ebenfalls bei 170° zurückgehalten werden.

Das lufttrockene Salz enthielt im Mittel von 2 Bestimmungen 42,63 p.C. Baryum und verlor bei 170° 1,9 p.C. Wasser. Nach der Formel:



musste es 42,5 p.C. Baryum enthalten und bei 170° mussten 1,96 p.C. Wasser entweichen.

Die freie Phenetyldisulfonsäure habe ich aus dem lufttrocknen neutralen Barytsalz durch Zersetzen mit der berechneten Menge Normalschwefelsäure dargestellt. Lässt man das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man einen dünnflüssigen Syrup, der über Schwefelsäure rasch an Consistenz zunimmt, worauf die Krystallisation genau so beginnt, wie Mendius die Krystallisation der Sulfosalicylsäure beschreibt. Es bilden sich lange farblose seideglänzende Nadeln, die sehr

regelmässig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen. Nach wenigen Tagen verschwindet der Syrup vollständig und das Ganze ist in eine harte weisse Krystallmasse verwandelt.

Die Phenetyldisulfonsäure ist in hohem Grade hygroskopisch, sie zerfliesst sofort an der Luft, und eignet sich deshalb nicht für die Analyse. Von absolutem Weingeist wird sie reichlich, aber etwas langsam gelöst, in absolutem Aether ist sie unlöslich.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid dieselbe rubinrothe Färbung wie das Barytsalz, während die weingeistige Lösung violett gefärbt wird, genau so wie die Lösung der Phenylensulfonsäure, und die Farbe bleibt dieselbe auf Zusatz von Wasser. Ich muss es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob durch Einwirkung des Weingeistes eine Reduction zu Phenylensulfonsäure stattfindet, es wäre diess sehr merkwürdig, da die Phenetyldisulfonsäure ebenso wie die Phenylensulfonsäure mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu zersetzen.

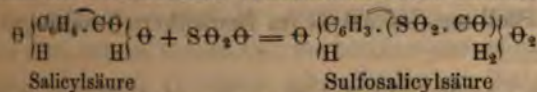
Die Phenetyldisulfonsäure ist dieselbe Säure, die soeben Weinhold im Juliheft der *Annalen der Chemie* unter dem

Namen Oxyphenylendisulfonsäure: $2\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2)_2$ beschrieben hat. Da aus meiner Untersuchung hervorgeht, dass die Säure 3 durch basische Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthält, so konnte ich den von Weinhold vorgeschlagenen Namen, der nur für die von ihm aufgestellte Formel passt, nicht annehmen.

Ich glaube, dass die von mir angestellten Versuche reichend sind, um darzuthun, dass die Phenylensulfonsäure (Phenylschwefelsäure) nicht der Aethylschwefelsäure, sondern der Isäthionsäure zur Seite steht, dass sie also als Säure angesehen werden muss, in welcher das Aethyl durch Sulfuryl vertreten ist. Auffallend ist es nur, dass Mendius*) nicht gelang, Salze der Sulfosalicylsäure 3 At. Base darzustellen; die Möglichkeit der Existenz Salze stellt er übrigens nicht in Abrede (S. 50 u. 60).

*) Ann. d. Chem. 103, 39.

einem Versuche ein basisches Barytsalz darzustellen, konnte dieses durch die einwirkende Kohlensäure wieder zerstört werden. Die Bildung der Sulfosalicylsäure spricht jedenfalls dafür, dass sie 3 vertretbare Wasserstoffatome enthält:



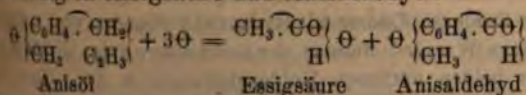
Ich gedenke einige neue Versuche über die Verbindungsfähigkeit dieser Säure mit Basen anzustellen, und hoffe darüber bald berichten zu können.

II. Vorläufige Notiz über den Anisaldehyd.

Von

G. Städeler.

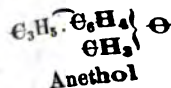
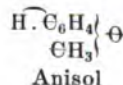
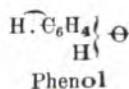
Leitet man die Dämpfe, welche sich bei der Darstellung der Anissäure aus Anisöl, chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Vorschrift von Ladenburg und Fitz *) entwickeln, durch einen Kühler, so sammeln sich in der Vorlage bläuliche Tropfen an, die aus unverändertem Anisöl und etwas Anisaldehyd bestehen. Mässigt man die Oxydation durch stärkeres Verdünnen der Schwefelsäure und reichlicheren Zusatz von Anisöl, so zerfällt dasselbe nach folgender Gleichung in Essigsäure und Anisaldehyd:



Die Atomengruppe C_2H_5 , die bei dieser Oxydation zur Bildung von Essigsäure Veranlassung giebt, kann Vinyl oder Acetyl sein. Möglicherweise beruhen die beiden Hauptmodifikationen des Anethols, die flüssige und krystallinische, auf der Verschiedenheit dieses Radicals.

Man könnte übrigens die Atomengruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} = \text{C}_3\text{H}_5$ auch als Allyl auffassen, es würde sich dann ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen Phenol, Anisol und Anethol ergeben, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 248.



Die isomeren Modificationen des Anethols würden dann von der Stellung des Allyls im Benzolkern *) abhängen.

*) Was das Benzol anbetrifft, so bin ich der Ansicht, dass darin alle Kohlenstoffatome mit 3 ihrer Valenzen unter einander verbunden sind, wie es die nebenstehende graphische Formel andeutet. Aber jedes der beiden mittleren Kohlenstoffatome steht in directer Verbindung mit 3 benachbarten Kohlenstoffatomen, während die 4 äusseren mit nur zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Bei dieser Verschiedenheit in der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome ist es klar, dass, übereinstimmend mit der Beobachtung, zwei Monochlorbenzole und zwei Pentachlorbenzole existiren müssen, was nach Kekulé's Auffassung des Benzolkerns nicht möglich sein würde. Dem entsprechend könnten auch zwei Phenole existiren. Im gewöhnlichen Phenol ist ohne Zweifel eines der 4 äusseren Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden; wird der Wasserstoff der 3 übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome durch NO₂ ersetzt, so entsteht die Pikrinsäure.

Auch zwei Benzoë Säuren würden denkbar sein. Es den Anschein hat, nur eine Benzoë Säure und nur

so muss in der Benzoë Säure der Wasserstoff eines Kohlenstoffatoms des Benzols durch den Kohlenstoffrest eines der vier äusseren Kohlenstoffatome gleichzeitig die 3 übrigen Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden sind. Die Gallussäure (also die Wasserformel) lassen sich, nach Hlasiwetz leicht durch Halogene substituiren, aber es gelang ihm nicht sie durch Hydroxyl zu ersetzen. Sollte die Gallussäure aus drei Monoxysäuren bestehen, so würden die beiden Wasserstoffatome des Benzols überhaupt nicht durch H₂ vertreten werden können, so würde nur ein Phenol durch H₂ von der Benzoë Säure abgeleitet werden können. Sollte die Gallussäure aus drei Monoxysäuren bestehen, so würden die beiden Wasserstoffatome des Benzols überhaupt nicht durch H₂ vertreten werden können, so würde nur ein Phenol durch H₂ von der Benzoë Säure abgeleitet werden können.

Das Chinon und seine Abkömmlinge enthalten nach meiner Ansicht nicht mehr den unveränderten Benzolkern; die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome ist hier durch Zwischenlagerung eines Sauerstoffatoms aufgehoben. Bei dieser Anordnung der Atome stellt sich eine nahe Beziehung zwischen Chinon und Aceton heraus, und in der That liefern ja auch, wie ich früher gezeigt habe, Chinon und Chinonlacton bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali eine ähnliche Menge von gechlortem Aceton.

Eine gute Ausbeute an Anisaldehyd erhält man, wenn man 1 Th. käufliches Anisöl in eine Mischung von 3 Th. chromsaurem Kali, $4\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser einträgt, und unter allmählichem weiteren Zusatz von Wasser so lange destillirt, als das Destillat noch milchig übergeht. Das Destillat wird rectificirt und der ausgeschiedene Anisaldehyd durch Behandeln mit zweifach schwefligsaurem Natron von beigemengtem Anisöl getrennt.

Bei dem angegebenen Verhältniss wird immer etwas Anissäure als Nebenproduct erhalten und häufig bleibt etwas Chromsäure unzersetzt. Ein noch besseres Verhältniss dürfte deshalb 1 Th. Anisöl, 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser sein.

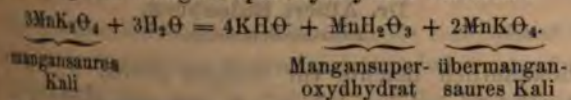
Herr Rossel ist gegenwärtig in meinem Laboratorium mit der Darstellung des Anisaldehyds in grösserem Maassstabe und mit der Untersuchung einiger Derivate desselben beschäftigt. Die von ihm erlangten Resultate werden bald mitgetheilt werden.

III. Darstellung des übermangansauren Kalis.

Von

G. Städeler.

Stellt man das übermangansaurer Kali in üblicher Weise durch Erhitzen einer stark verdünnten Lösung von mangansaurem Kali dar, so geht bekanntlich $\frac{1}{3}$ der Mangansäure unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat verloren:

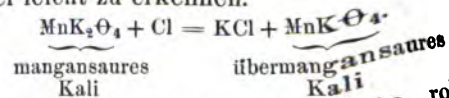


Zweckmässiger ist es, das bei der Zersetzung frei werdende Kali durch Zusatz von Salzsäure in Chlorkalium zu verwandeln, die Bildung des übermangansauren Salzes findet dann ohne Anwendung von Wärme und selbst bei grosser Concentration der Lösung statt, man hat also weit weniger Flüssigkeit zu verdampfen, aber der bedeutende Verlust an Mangansäure wird nicht vermieden.

Am vorteilhaftesten ist es deshalb, das mangansaure

108 Eulenburg: Zur Frage über die Zuckerbildung in der Leber.

Kali durch Einwirkung von Chlor in übermangansaurer Kali überzuführen. Es ist dazu nur verhältnissmässig wenig Chlor erforderlich und die Beendigung der Reaction ist durch den Farbenwechsel leicht zu erkennen.



Das mit gehöriger Sorgfalt bereitete rohe mangan-saure Kali wird im gepulverten Zustande in einem Kolben mit dem gleichen Gewicht Wasser übergossen und einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch ebensoviel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volumen Wasser und verdampft die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Volums, worauf das übermangansaurer Kali grösstentheils anschießt. Durch einmalmiges Umschütteln wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. Nach wiederholten Versuchen, die ich anstellen liess, beträgt die durchschnittliche Ausbeute 90 p.C. vom Gewicht angewandten Braunsteins.

IV. Zur Frage über die Zuckerbildung in der Leber

Von
Dr. Albert Eulenburg,
Privatdocent in Berlin.

Bekanntlich machte vor einigen Jahren W. P. zuerst 1858 *) und in weiterer Ausführung 1862 **) überraschende Angabe, dass der Zuckerbefund in den fundamentalen A. Bernard'schen Leichenerscheinung zu betrachten sei, und dass überhaupt prä-mortal unter normalen Verhältnissen kein Zucker producirt werde, respective die Leber des gesunden

*) Guy's hospital reports 1858, IV, p. 291.

**) Researches on the nature and treatment of diabetes, London 1862.

Diese Bedenken veranlassten mich, auf Anrathen des Herrn Prof. Städeler, zur Untersuchung der Leber ein anderes Verfahren einzuschlagen, wobei sowohl die Fermentwirkung augenblicklich und vollständig coupirt, als auch die Bildung von Leim etc. vermieden und endlich die Zuckerprobe in einer zweckmässigeren und sicherern Weise ausgeführt werden konnte.

Dem horizontal ausgestreckt gehaltenen Kaninchen wird durch einen queren Schnitt dicht unterhalb des *proc. xiphoides* die Bauchhöhle geöffnet, von der vorliegenden Leber ein Stück abgerissen und sofort in einer bereit stehenden Reibschale mit Glaspulver und starkem Weingeist zerrieben. Der Weingeist wirkt hierbei momentan ein, so dass jede weitere Fermentwirkung ausgeschlossen wird, und in wenigen Sekunden ist das weiche Organ — falls man ein nicht allzu grosses Stück genommen hat — auf das Feinste vollständig zerquetscht. Der durch vorheriges Zerschneiden verursachte (gewiss nicht unbedenkliche) Zeitverlust fällt somit hier ganz fort. Der so gewonnene weingeistige Auszug wird in ein Glas gespült, einige Minuten in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, dann der Weingeist verdunstet, der Rückstand in nicht zu viel Wasser aufgenommen, unter tropfenweisem Zusatz von *nicht mehr Bleiessig als zur Fällung eben nöthig ist*, gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Entfernung des überflüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und Neutralisation mit einem Tropfen Natron zur Untersuchung verwendet. Statt der Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man auch ein etwas expediteres Verfahren einschlagen, indem man nach der Fällung durch Bleiessig das Filtrat mit Natron tropfenweise versetzt, bis die Anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet, das überschüssige Blei also in Lösung bleibt. Die Versuche zeigten, dass für die Ausführung der Zuckerprobe dieser kleine Bleigehalt ganz irrelevant ist.

Da es bekannt ist, dass die gemischte Fehling'sche Probenflüssigkeit zu Irrthümern Veranlassung geben kann, indem durch die bald rascher, bald langsamer erfolgende Zersetzung der Weinsäure eine spontane Ausscheidung von Kupfer-

Kupferoxydul, sondern einen flockigen, schmutzig-braunen oder auch gelblichen Niederschlag absetzte. In seltenen Fällen blieb auch jede Reaction aus. Wurde aber in den Fällen der letzteren Categorien das Gemisch nachträglich mit einem reichlichen Ueberschusse von Kalilauge versetzt und nöthigenfalls mehrere Minuten hindurch im Kochen erhalten, so entstand jedesmal eine deutliche Zuckerreaction. Wurde endlich von der Ritter'schen Vorschrift insofern abgewichen, als zuerst eine Probeflüssigkeit aus genau abgemessenen Mengen titrirter Kupferlösung, reiner Weinsäure und Kalilauge (s. unten) bereitet, diese zum Kochen erhitzt, und das zu prüfende Extract während des Kochens zugesetzt wurde, so versagte die Reaction ebenfalls niemals.

Diese Ergebnisse mussten den Verdacht erwecken, dass das Ausbleiben der Reaction in den Ritter'schen Experimenten möglicherweise in der minder genauen Ausführung der Zuckerprobe seinen Grund hatte, indem dabei Weinsäure gar nicht und Kalilösung in unbestimmter, vielleicht zum Gelingen der Reaction ungenügender Quantität zugesetzt wurde. Ich musste also annehmen, dass das nach Ritter's Angabe gewonnene Extract regelmässig eine Spur von Zucker enthalten müsse; dieser Zucker brauchte aber desswegen nicht in der Leber fertig zu existiren, er konnte, ebenfalls in der Leber der Methode, in dem vom Organismus getrennten durch die bei dem zur Extractbereitung eingeschlagnen Leber künstlich producirt sein. So lag die Möglichkeit nahe, beim Eintragen in siedendes Wasser die Möglichkeit Verwundtheit wohl zerschnitten, nicht augenblicklich die Leberstücke auf Temperatur erreichten und daher die Fermentwirkung sofort vollständig inhibirt wurde, so dass noch etwas Zucker in Zucker übergeführt werden konnte. Ritter selbst wie er meint, die Lebersubstanz nicht hinreichend schnitten war und die Stücke sich daher nur langsam beim Kochen gebildeten Producte leimgehen, der angesäuerten Lösung zum Theil unter Abspaltung von 7-

Diese Bedenken veranlassten mich, auf Anrathen des Herrn Prof. Städeler, zur Untersuchung der Leber ein anderes Verfahren einzuschlagen, wobei sowohl die Fermentwirkung augenblicklich und vollständig coupirt, als auch die Bildung von Leim etc. vermieden und endlich die Zuckerprobe in einer zweckmässigeren und sicherern Weise ausgeführt werden konnte.

Dem horizontal ausgestreckt gehaltenen Kaninchen wird durch einen queren Schnitt dicht unterhalb des *proc. xiphoides* die Bauchhöhle geöffnet, von der vorliegenden Leber ein Stück abgerissen und sofort in einer bereit stehenden Reibschale mit Glaspulver und starkem Weingeist zerrieben. Der Weingeist wirkt hierbei momentan ein, so dass jede weitere Fermentwirkung ausgeschlossen wird, und in wenigen Sekunden ist das weiche Organ — falls man ein nicht allzu grosses Stück genommen hat — auf das Feinste vollständig zerquetscht. Der durch vorheriges Zerschneiden verursachte (gewiss nicht unbedenkliche) Zeitverlust fällt somit hier ganz fort. Der so gewonnene weingeistige Auszug wird in ein Glas gespült, einige Minuten in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, dann der Weingeist verdunstet, der Rückstand in nicht zu viel Wasser aufgenommen, unter tropfenweisem Zusatz von *nicht mehr Meissig als zur Fällung eben nöthig ist*, gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Entfernung des überflüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und Neutralisation mit einem Tropfen Natron zur Untersuchung verwendet. Statt der Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man auch ein etwas expediteres Verfahren einschlagen, indem man nach der Fällung durch Meissig das Filtrat mit Natron tropfenweise versetzt, bis die Anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet, das überschüssige Blei also in Lösung bleibt. Die Versuche zeigten, dass für die Ausführung der Zuckerprobe dieser kleine Bleigehalt ganz irrelevant ist.

Da es bekannt ist, dass die gemischte Fehling'sche Probestlösung zu Irrthümern Veranlassung geben kann, indem durch die bald rascher, bald langsamer erfolgende Zersetzung der Weinsäure eine spontane Ausscheidung von Kupfer-

Vergiftung betäubt, so dass hochgradige Respirationsstörungen, Facialathmen und dispnoetische Convulsionen auftraten und das Thier todt zu sein schien. In diesem Stadium wurde die Bauchhöhle geöffnet und ein Leberstück herausgeholt, wobei sich zeigte, dass das Herz noch regelmässig, aber schwach, pulsirte. Die Leber enthielt in diesem Falle wirklich Zucker; der aus der Blase postmortal gesammelte Harn gab die Zuckerreaction sehr deutlich. Es scheint demnach, dass nur eine bis zu letaler oder jedenfalls äusserst intensiver Intoxication gesteigerte Narcotisirung durch Inhalation die prämortale Zuckerbildung in der Leber — und vielleicht auch den Diabetes? — hervorruft.

Hinsichtlich der Ergebnisse bei nach dem Tode entnommenen Leberstücken stimmen meine Untersuchungen ganz mit den Befunden früherer Experimentatoren, namentlich auch Ritter's, überein. Bereits unmittelbar nach dem Tode zeigte das noch so vorsichtig zerriebene und mit Weingeist behandelte Stück der Lebersubstanz deutlichen Zuckergehalt, und es nimmt derselbe offenbar innerhalb kurzer Zwischenräume stetig und ausserordentlich rasch zu.

Ich schliesse diese Mittheilung mit dem herzlichsten Dankes gegen Herrn Prof. Städeler, der mir diesen wie bei anderen Versuchen im Laufe des verfloßenen Sommers die freundlichste und wirksamste Unterstützung

XI.

Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze ihrer Gemische.

Von

Karl Ritter von Hauer,
k. k. Bergrath.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (dies. Journ. 98, 137) kürzlich von mir veröffentlichten Abhandlung. Bei der Untersuchung von sechs Gr

morpher Salze hatte sich herausgestellt, dass in den meisten Fällen eine Vertretung dieser Salze in ihren gemischten Lösungen nach dem absoluten Gewichte stattfindet, indem 100 Th. der gemischten Lösung nahezu ebenso viel fixen Rückstand enthalten, wie 100 Th. der gesättigten Lösung des leichtest löslichen Salzes allein, bei der gleichen Temperatur enthalten. Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei den folgenden Salzen:

**Kupfervitriol und die schwefelsauren Salze der
Magniumgruppe.**

Der Kupfervitriol für sich nicht isomorph mit den schwefelsauren Salzen der Magniumgruppe, die unter gewöhnlichen Umständen Hydrate mit 7 Aeq. Wasser bilden, verhält sich auch demgemäss gegen gesättigte Lösungen. Die gesättigte Lösung von keinem der letzteren zeigt sich gegen Krystalle von Kupfervitriol inactiv, wiewohl sie sämmtlich leichter löslich als letzterer sind. Wird eine dieser gesättigten Lösungen mit Krystallen von Kupfervitriol versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau, indem ein gewisses Quantum davon in Lösung geht. Gleichzeitig findet ein Auskrystallisiren des anderen Salzes oder eines Gemenges beider statt. Die Lösung gelangt so endlich in ein Stadium, in welchem sie kein Kupfersalz mehr aufnimmt und in ihrem Gehalt an fixer Gesamtmasse unveränderlich bleibt. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der Lösung zeigt dann, dass das Gewicht der aufgelösten Salze nahezu gleich ist dem des früher in der Lösung enthalten gewesenem einzelnen Salzes, dass also durch das Kupfersalz das andere theilweise dem absoluten Gewichte nach ersetzt worden ist. Es lässt diess schliessen, dass der Kupfervitriol in der gemischten Lösung ein höheres Hydrat bildet und dadurch isomorph mit dem anderen Salze wird.*)

In welcher Weise aber immer solche gesättigte gemischte Lösungen hergestellt werden, man findet stets darin das Kupfer-

*) Werden solche Lösungen zur Krystallisation gebracht, so scheiden stets Krystalle an, welche so viel Wasser enthalten, dass auch für das darin befindliche schwefelsaure Kupferoxyd sich sieben Aequivalente Krystallwasser berechnen.

Schwefelsaures Kali. Chromsaures Kali.

Aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali wird durch Zufügen von trockenem chromsaurem Kali ersteres stark aus der Lösung verdrängt (gefällt). Doch gelingt es nur durch Erwärmen und nachheriges Erkaltenlassen, der Lösung eine solche Menge von chromsaurem Kali zuzuführen, dass die Summe der aufgelösten Salze dem Gehalte einer Lösung von chromsaurem Kali allein bei derselben Temperatur entspricht. Nur auf diese Weise wird so viel schwefelsaures Kali aus der Lösung verdrängt, dass das Maximum der Löslichkeit für das Salzgemische eintreten kann.

In den so dargestellten gemischten Lösungen beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali unter 2 p.C. Die Löslichkeit beider Salze variirt nämlich sehr stark, daher auch die Deplacirung des einen durch das andere so weitgehend ist. 100 Th. der Lösungen enthielten bei 10—12° C.:

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ *) . . . 9,17

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ **) . . . 37,64

38,71

im Mittel 37,14

100 Th. der gemischten Lösungen enthielten bei gleicher Temperatur:

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3, \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ 36,60

36,99

37,83

im Mittel 37,14

Der Gehalt der gemischten Lösung nähert sich also einer reinen Lösung von chromsaurem Kali. Beträgt die Menge des Quantum von schwefelsaurem Kali nur 1,5—2 p.C., so sinkt der Gesamtgehalt der Lösung auf 35, ja selbst auf 33 p.C. herab. Die Löslichkeit des Salzgemisches ist nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet.

*) Die Löslichkeit für diese Temperatur ist nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet.
 **) In Otto-Graham's Lehrbuch findet sich die Angabe, dass ein Theil des Salzes sich in zwei Theilen Wasser löst, wonach 33,33 Th. Salz enthielten. Thomson fand die Löslichkeit entsprechend 32,57 p.C. der Lösung, Moser bei 17,5° C. Nach den neuesten Bestimmungen von Alluard bei 10° C. 60,92 Th. Salz, wonach 100 Th. Lösung 100 Th. Wasser enthalten. womit die obigen Resultate übereinstimmen.

stimmung solcher Salze gestattet daher einen Schluss auf den Grad ihrer Reinheit.

Ein von allen bisher untersuchten Salzgruppen völlig verschiedenes Verhalten zeigt die folgende:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze in ihren gemischten Lösungen sind insoferne eigenthümlicher Art, als in den letzteren stets mehr an fixer Masse enthalten ist, wie in der Lösung des leichtest löslichen von ihnen. Die Löslichkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppe ist übrigens bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche.

100 Th. der Lösungen enthielten nämlich bei 13—16° C.:

$H_2NCl^*)$	26,19	} im Mittel 26,16
	26,14	
KaCl	25,31	
NaCl**)	26,47	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

$H_2NCl, KaCl$	30,60	} im Mittel 30,61
	31,02	
	30,56	
	30,26	
$KaCl, NaCl$	29,59	} " " 30,18
	30,69	
	30,65	
	30,09	
$H_2NCl, NaCl$	29,87	} " " 31,13
	31,49	
	30,78	

Diese gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemenge der Salze mit heissem Wasser übergossen und dann erkalten gelassen wurde.

In den Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium

*) Ein Theil Salmiak löst sich nach Karsten bei 18,75° C. in 12 Th. Wasser. 100 Th. Lösung enthalten danach 27,02 Th. Nach der neuesten Bestimmung von Alluard lösen 100 Th. Wasser bei 10° C. 27,34, daher 100 Lösung 24,72 Th. Salz enthalten. Bei 20° C. enthält die Lösung nach seiner Bestimmung 27,15 p.C.

**) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

waltet stets ersteres vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 10—11 p.C., die von Chlorammonium 19—20 p.C.

In den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium waltet immer das letztere vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 7—10 p.C., jene des Chlornatriums 20—23 p.C.

In den Lösungen endlich von Chlornatrium und Chlorammonium waltet ebenfalls stets das erstere vor, wenn auch nicht in beträchtlichem Maasse. Die Menge desselben betrug nämlich 17—18 p.C., die des Chlorammoniums 13—14 p.C.

Aus den sämtlichen bisher durchgeführten Versuchen, welche neun Salzgruppen umfassen, ergeben sich ausser den hervorgehobenen noch folgende Resultate:

1) Die Isomorphie zweier Salze lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schon aus ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennen. Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph.

2) Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche verdrängt wird, und zwar um 80 vollständiger, je grösser die Differenz ihrer Löslichkeit ist, so gibt diess ein Mittel an die Hand, um gemischte Salzlösungen zu reinigen. Man erwärmt die letzteren unter Zusatz einer Portion des leichter löslichen, und beim Erkalten findet fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen statt.

3) Da gesättigte Salzlösungen gegen isomorphe Salze lösliche Salze oft ganz inactiv sind, so lassen sich Salzgemische aus irgend einem trockenen Salzgemisch durch Zugabe von wasserlöslichen Salzen extrahiren, während sie ander

stimmung solcher Salze gestattet daher einen Schluss auf den Grad ihrer Reinheit.

Ein von allen bisher untersuchten Salzgruppen völlig verschiedenes Verhalten zeigt die folgende:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze in ihren gemischten Lösungen sind insoferne eigenthümlicher Art, als in den letzteren stets mehr an fixer Masse enthalten ist, wie in der Lösung des leichtest löslichen von ihnen. Die Löslichkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppe ist übrigens bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche.

100 Th. der Lösungen enthielten nämlich bei 13—16° C.:

H ₄ NCl *)	26,19	} im Mittel 26,16
	26,14	
KaCl	25,31	
NaCl **)	26,47	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

H ₄ NCl, KaCl . . .	30,60	} im Mittel 30,61
	31,02	
	30,56	
	30,26	
KaCl, NaCl . . .	29,59	} " " 30,18
	30,89	
	30,65	
	30,09	
	29,87	} " " 31,13
H ₄ NCl, NaCl . . .	31,49	
	30,78	

Diese gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemenge der Salze mit heissem Wasser übergossen und dann erkalten gelassen wurde.

In den Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium

*) Ein Theil Salmiak löst sich nach Karsten bei 18,75° C. in 27 Th. Wasser. 100 Th. Lösung enthalten danach 27,02 Th. Nach der neuesten Bestimmung von Alluard lösen 100 Th. Wasser bei 10° C. 22,64, daher 100 Lösung 24,72 Th. Salz enthalten. Bei 20° C. enthält die Lösung nach seiner Bestimmung 27,15 p.C.

**) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

lind gegläht und mit Wasser auf ein Uhrglas gebracht, auf welchem die Chloralkalien getrocknet und gewogen werden konnten. Wegen der geringen Menge der so erhaltenen Chloral-
salze musste in den meisten Fällen die Separatbestimmung der Alkalien unterbleiben. — Auch auf die übrigen etwa gelösten Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde etc.) konnte keine Rücksicht genommen werden, weil es nicht möglich war, die Flüssigkeit ohne Abdampfen von dem Gesteinspulver zu trennen. Versuche, die Klärung durch Leim u. dgl. zu vermitteln, führten nicht zum Ziel. Es muss desshalb auch die Möglichkeit zu-
gegeben werden, dass ein Theil der ausgelaugten Substanzen beim ersten Abdampfen mit dem Reste der suspendirten Ge-
steinsteile sich wieder verbinden und unlöslich werden konnte.

1) Granit von *Selb* im Fichtelgebirge. **Mittelkörnig; vor-**
herrschend gelblichweisser Orthoklas, **welcher hie und da be-**
ginnende Zersetzung zeigt; grauer Quarz; **in geringer Menge**
ein schwarzer, mürber Glimmer und wenig **silberweisser Kali-**
glimmer. 10 Grm. des feinen Pulvers mit **25⁰ C.C. Wasser**
wie oben behandelt gaben 0,0085 Grm. (oder 0,085 p.C.) **Chlor-**
alkalien — vorzugsweise Chlorkalium; **die Spectralunter-**
suchung liess auch Natron und Lithion erkennen.

2) Das ausgelaugte Pulver des vorigen Versuchs ein zw-
Mal mit einer neuen Menge Wasser behandelt lieferte
0,0062 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien.

3) Granit vom *Ochsenkopf* — porphyrahänlich; ro-
weisse Orthoklasindividuen, welche undeutlichere, r-
Krystalle eines anderen z. Th. kaolinisirten Feldspathe,
goklas) einschliessen; rauchgrauer Quarz, weisser und d-
Glimmer. 10 Grm. wie oben behandelt lieferten nach d-
0,0080 Grm. (oder 0,080 p.C.) Chloralkalien. Das S-
zeigte die Linien von Natron, Kali, Lithion, Kalk, R-
die Lösung mit Platinechlorid gefällt gab 0,0260 Kali-
chlorid; es ergibt sich daraus, dass der grösste Theil
gelaugten Alkalien aus Kali bestand.

4) Eine zweite Behandlung desselben Pulvers lief-
0,0070 Grm. (oder 0,070 p.C.) Chloralkalien.

5) Granit von *Unter-Röstau* im Fichtelgebirge
(Land-
Kirchenlamitz). Porphyrtartig; grosse, tafelförmige L-
individue

von schmutzigweissem Orthoklas, erbsengrosse Körner von grauem Quarz, wenig grünlichschwarzer, mürber Glimmer und einzelne Blättchen von weissem Muscovit; Oligoklas nicht zu bemerken. 17,3 Grm. des Pulvers mit 440 C.C. Wasser wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0107 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien, darin (aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid berechnet) 0,0085 Grm. Chlorkalium. Im Spectrum fanden sich die Linien von Kali, Natron, Lithion und Kalkerde.

6) Dasselbe Pulver mit der entsprechenden Wassermenge zum zweitenmal behandelt gab noch 0,0094 Grm. (oder 0,054 p.C.) Chloralkalien, welche im Spectrum dieselben Linien zeigten.

7) Granit von *Tröstau* bei Wunsiedel. Feinkörnig; gelblich-weisser Orthoklas und grauer Quarz ungefähr je die Hälfte des Gesteins bildend; hie und da, aber ziemlich selten, ein Blättchen weisser Glimmer. 20 Grm. mit 500 C.C. Wasser wie oben 30 Tage lang behandelt lieferten 0,0136 Grm. (oder 0,068 p.C.) Chloralkalien; Kalium vorwiegend, daneben Natron, Lithion, Kalkerde, Rubidion.

8) Orthoklas von *Bodenmais*. 10 Grm. des feinen Pulvers gaben nach 8 Tagen 0,0134 Grm. (oder 0,134 p.C.) Chlorkalium und Chlornatrium; im Spectrum waren auch die Linien der Kalkerde zu unterscheiden. Die wiederholte Behandlung desselben Pulvers auf angegebene Weise entzog demselben noch 0,0032 Grm. (oder 0,052 p.C.) Chloralkalien.

9) Granit von *Selb* (s. 1). 10 Grm. wurden mit 250 C.C. Wasser in einer Flasche verschlossen, welche an einem kleinen Wasserrade um ihre Längsaxe rotirte (30 Umgänge p. Min.). Nach 5 Tagen gab die Flüssigkeit 0,0107 Grm. (oder 0,107 p.C.) Chloralkalien.

10) Granit von *Unter-Röstau* (s. 5). 18 Grm. des feinen Pulvers wurden in 450 C.C. Wasser eingerührt und bei 0° C. ein langsamer Strom Kohlensäure täglich mehrere Stunden lang hindurch geleitet. Nach 8 Tagen wurde die Flüssigkeit welche sich bald klar absetzte, filtrirt und lieferte 0,0309 Grm. (oder 0,172 p.C.) Chloralkalien (s. 5).

Das schon einmal ausgelaugte Pulver des Granites von

lind gegläht und mit Wasser auf ein Uhrglas gebracht, auf welchem die Chloralkalien getrocknet und gewogen werden konnten. Wegen der geringen Menge der so erhaltenen Chloralze musste in den meisten Fällen die Separatbestimmung der Alkalien unterbleiben. — Auch auf die übrigen etwa gelösten Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde etc.) konnte keine Rücksicht genommen werden, weil es nicht möglich war, die Flüssigkeit ohne Abdampfen von dem Gesteinspulver zu trennen. Versuche, die Klärung durch Leim u. dgl. zu vermitteln, führten nicht zum Ziel. Es muss desshalb auch die Möglichkeit zu gegeben werden, dass ein Theil der ausgelaugten Substanzen beim ersten Abdampfen mit dem Reste der suspendirten Gesteinstheile sich wieder verbinden und unlöslich werden konnte.

1) Granit von *Selb* im Fichtelgebirge. Mittelkörnig; vorherrschend gelblichweisser Orthoklas, welcher hie und da beginnende Zersetzung zeigt; grauer Quarz; in geringer Menge ein schwarzer, mürber Glimmer und wenig silberweisser Kaliglimmer. 10 Grm. des feinen Pulvers mit 250 C.C. Wasser wie oben behandelt gaben 0,0085 Grm. (oder 0,085 p.C.) Chloralkalien — vorzugsweise Chlorkalium; die Spectraluntersuchung liess auch Natron und Lithion erkennen.

2) Das ausgelaugte Pulver des vorigen Versuchs ein zweites Mal mit einer neuen Menge Wasser behandelt lieferte noch 0,0062 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien.

3) Granit vom *Ochsenkopf* — porphyränlich; röthlichweisse Orthoklasindividuen, welche undeutlichere, kleinere Krystalle eines anderen z. Th. kaolinisirten Feldspathes (Oligoklas) einschliessen; rauchgrauer Quarz, weisser und dunkler Glimmer. 10 Grm. wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0080 Grm. (oder 0,080 p.C.) Chloralkalien. Das Spectrum zeigte die Linien von Natron, Kali, Lithion, Kalk, Rubidium; die Lösung mit Platineblorid gefällt gab 0,0260 Kaliumplatinchlorid; es ergibt sich daraus, dass der grösste Theil der ausgelaugten Alkalien aus Kali bestand.

4) Eine zweite Behandlung desselben Pulvers lieferte noch 0,0070 Grm. (oder 0,070 p.C.) Chloralkalien.

5) Granit von *Unter-Röstau* im Fichtelgebirge (Landg. Kirchenlamitz). Porphyrtartig; grosse, tafelförmige Individuen

von schmutzigweissem Orthoklas, erbsengrosse Körner von grauem Quarz, wenig grünlichschwarzer, mürber Glimmer und einzelne Blättchen von weissem Muscovit; Oligoklas nicht zu bemerken. 17,3 Grm. des Pulvers mit 440 C.C. Wasser wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0107 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien, darin (aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid berechnet) 0,0085 Grm. Chlorkalium. Im Spectrum fanden sich die Linien von Kali, Natron, Lithion und Kalkerde.

6) Dasselbe Pulver mit der entsprechenden Wassermenge zum zweitenmal behandelt gab noch 0,0094 Grm. (oder 0,054 p.C.) Chloralkalien, welche im Spectrum dieselben Linien zeigten.

7) Granit von *Tröstau* bei Wunsiedel. Feinkörnig; gelblich-weisser Orthoklas und grauer Quarz ungefähr je die Hälfte des Gesteins bildend; hie und da, aber ziemlich selten, ein Blättchen weisser Glimmer. 20 Grm. mit 500 C.C. Wasser wie oben 30 Tage lang behandelt lieferten 0,0136 Grm. (oder 0,068 p.C.) Chloralkalien; Kalium vorwiegend, daneben Natron, Lithion; Kalkerde, Rubidion.

8) Orthoklas von *Bodenmais*. 10 Grm. des feinen Pulvers gaben nach 8 Tagen 0,0134 Grm. (oder 0,134 p.C.) Chlorkalium und Chlornatrium; im Spectrum waren auch die Linien der Kalkerde zu unterscheiden. Die wiederholte Behandlung desselben Pulvers auf angegebene Weise entzog demselben noch 0,0052 Grm. (oder 0,052 p.C.) Chloralkalien.

9) Granit von *Selb* (s. 1). 10 Grm. wurden mit 250 C.C. Wasser in einer Flasche verschlossen, welche an einem kleinen Wasserrade um ihre Längsaxe rotirte (30 Umgänge p. Min.). Nach 8 Tagen gab die Flüssigkeit 0,0107 Grm. (oder 0,107 p.C.) Chloralkalien.

10) Granit von *Unter-Röstau* (s. 5). 18 Grm. des feinen Pulvers wurden in 450 C.C. Wasser eingeführt und bei 0° C. ein langsamer Strom Kohlensäure täglich mehrere Stunden lang hindurch geleitet. Nach 8 Tagen wurde die Flüssigkeit welche sich bald klar absetzte, filtrirt und lieferte 0,0809 Grm. (oder 0,172 p.C.) Chloralkalien (s. 5).

Das schon einmal ausgelaugte Pulver des Granites von

Tröstau wurde mit 10 Grm. frischgefällten, gut ausgewaschenen Gypses in der entsprechenden Menge Wasser suspendirt, nach 8 Tagen filtrirt, mit oxalsaurem und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, filtrirt, getrocknet und geglüht. Die ausgelaugten schwefelsauren Alkalien wogen 0,0158 Grm. (von 20 Grm. Gesteinspulver) = 0,068 p.C. Chloralkalien. Diesem Versuche nach scheint Gypslösung die Zersetzung von solchen Silicaten zu begünstigen und dürfte darin vielleicht auch ein Grund für den Werth des Gypses als Düngematerial zu finden sein.

Eine *dritte* Auslaugung des Granites von *Unter-Röstau* gab fast dieselbe Menge Alkalien wie die zweite, nämlich 0,0090 Gramm oder 0,052 p.C. Chloralkalien.

Berechnet man die erhaltenen Auslaugungsproducte auf 100,000 Th. Gesteinspulver und kaustische Alkalien, so ergibt sich folgende Uebersicht:

A. Mit reinem Wasser:

	ausgelaugtes Kali, Natron etc.
1) Granit von Selb	42 Theile
2) Derselbe, zweite Auslaugung	31 "
3) Granit vom Ochsenkopf	40 "
4) Derselbe, zweite Auslaugung	35 "
5) Granit von Unter-Röstau	31 "
6) Derselbe, zweite Auslaugung	27 "
7) " dritte "	26 "
8) Granit von Tröstau	34 "
9) Orthoklas von Bodenmais	67 "
10) Derselbe, zweite Auslaugung	26 "

B. Bei fortwährend bewegtem Wasser:

11) Granit von Selb (s. 1)	53 Theile
--------------------------------------	-----------

C. Mit kohlensaurem Wasser:

12) Granit von Unter-Röstau	86 Theile
---------------------------------------	-----------

D. Mit Gypslösung:

13) Granit von Tröstau	42 Theile
(schon einmal ausgelaugt s. 8.)	

Die vergleichende Betrachtung dieser Zahlen berechtigt zu folgenden Schlusssätzen:

1) Der Granit, resp. sein Feldspath giebt schon bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen Alkalien an reines oder kohlensaures Wasser ab. Die 25fache Gewichts-

XIII.

Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie über die Darstellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium aus diesen Mineralien.

Von

R. Hermann.

Bisher wurden drei Ansichten über die chemische Constitution der Columbite aufgestellt.

H. Rose hielt sie für niobigsaures Eisen- und Mangan-oxydul und gab ihnen die Formel RNb . Im Widerspruch mit dieser Ansicht steht aber die grosse Verschiedenheit des spec. Gew., sowohl der Columbite, als auch der aus diesen Mineralien abgeschiedenen metallischen Säuren. Das spec. Gew. der Columbite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 5,37 und 6,46 und das spec. Gew. der daraus dargestellten Säuren zwischen den Zahlen 4,37 und 5,71. Ebenso verschieden sind auch die nach H. Rose's Atom-Gew. der niobigen Säure berechneten Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren, denn diese Proportionen schwankten zwischen den Zahlen 1:1,90 und 1:4,07.

Meine Analysen der Columbite gaben in Betreff der Natur der in diesen Mineralien enthaltenen metallischen Säuren ein ganz anderes Resultat als die Analysen von H. Rose, denn ich fand in dem Columbite von Bodenmais, ausser niobiger Säure, 23,25 p.C. Tantalsäure und 14,09 ilmenige Säure. Im Allgemeinen stellte ich die Ansicht auf, dass es drei verschiedene Varietäten von Columbiten gäbe, nämlich:

- 1) Tantal-Columbite mit einem spec. Gew., welches höher ist als 5,90;
- 2) Niob-Columbite mit einem spec. Gew. zwischen 5,90 und 5,50;
- 3) Ilmen-Columbite mit einem spec. Gew., welches niedriger ist als 5,50.

Durch diese Untersuchungen wurden die Schwankungen der spec. Gew. der Columbite und der daraus dargestellten metallischen Säuren genügend erklärt. Dagegen gaben meine

ohne Zwang auf das des Orthoklas = 12 : 3 : 1 bringen. Da jedoch an dem Minerale die Formverhältnisse und der Gehalt an Kali ziemlich unzweifelhaft auf die genannte Species hinweisen, ist es wahrscheinlich, dass Zersetzungen der besprochenen Art, also Auslaugungen von kieselsaurem Alkali, stattgefunden haben. Berechnet man die Analyse nach Atomen, so findet man

11,2	Atome Kieselsäure,
3,3	„ Thonerde
2,5	„ Kali (nebst Natron).

Ein normaler Orthoklas würde sich berechnen auf

13,2	Atome Kieselsäure,
3,3	„ Thonerde,
3,3	„ Kali.

Es fehlen somit bei dem ersteren etwa 2 At. Kieselsäure und 0,8 At. Kali (oder etwas mehr Natron); oder von 4 At. Kieselsäure etwa $\frac{3}{4}$, von 1 At. Kali etwa $\frac{1}{4}$ At. gegen das unverminderte Thonerdeatom. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung berechnet sich aus der Formel des Orthoklas: $\text{AlSi}_3 + \text{KSi}$ weniger $\frac{1}{4}(\text{KSi}_3)$ das vorliegende Mineral mit 63,3 Kieselsäure, 21,6 Thonerde und 14,9 Kali. — Es lässt sich gegen diese Betrachtung mancherlei geltend machen; besonders kann man die Zusammensetzung des ausgelaugten Alkalisilicates und die angenommene Unwandelbarkeit der Thonerde anzweifeln; im vorliegenden Falle führt sie mit ziemlich grosser Genauigkeit auf die thatsächlichen Verhältnisse.

Dieser Orthoklas kommt in krystallinisch individualisirten Massen von gelblichweisser bis schneeweisser Farbe und geringem Glanze vor; wenig durchscheinend; Spaltbarkeit sehr undeutlich nach zwei Richtungen, die sich unter 89—90°, nach zwei anderen, die sich unter etwa 118° (∞P) schneiden. Spec. Gew. = 2,554; 2,560; 2,583, im Mittel 2,565. Vor dem Löthrohr Natronflamme; sonst wie normaler Orthoklas. Mit Pegmatit und Schriftgranit, in diese übergehend durch Aufnahme von Quarz und Muskovit. —

XIII.

Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie über die Darstellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium aus diesen Mineralien.

Von

R. Hermann.

Bisher wurden drei Ansichten über die chemische Constitution der Columbite aufgestellt.

H. Rose hielt sie für niobigsaures Eisen- und Mangan-oxydul und gab ihnen die Formel $R\ddot{N}b$. Im Widerspruch mit dieser Ansicht steht aber die grosse Verschiedenheit des spec. Gew., sowohl der Columbite, als auch der aus diesen Mineralien abgeschiedenen metallischen Säuren. Das spec. Gew. der Columbite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 5,37 und 6,46 und das spec. Gew. der daraus dargestellten Säuren zwischen den Zahlen 4,37 und 5,71. Ebenso verschieden sind auch die nach H. Rose's Atom-Gew. der niobigen Säure berechneten Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren, denn diese Proportionen schwankten zwischen den Zahlen 1:2,90 und 1:4,07.

Meine Analysen der Columbite gaben in Betreff der Natur der in diesen Mineralien enthaltenen metallischen Säuren ein ganz anderes Resultat als die Analysen von H. Rose, denn ich fand in dem Columbite von Bodenmais, ausser niobiger Säure, 25,25 p.C. Tantalsäure und 14,09 ilmenige Säure. Im Allgemeinen stellte ich die Ansicht auf, dass es drei verschiedene Varietäten von Columbiten gäbe, nämlich:

- 1) Tantal-Columbite mit einem spec. Gew., welches höher ist als 5,90;
- 2) Niob-Columbite mit einem spec. Gew. zwischen 5,90 und 5,50;
- 3) Ilmen-Columbite mit einem spec. Gew., welches niedriger ist als 5,50.

Durch diese Untersuchungen wurden die Schwankungen der spec. Gew. der Columbite und der daraus dargestellten metallischen Säuren genügend erklärt. Dagegen gaben meine

Analysen bis jetzt noch keine befriedigende Aufklärung über die schwankenden Sauerstoff-Proportionen, zwischen Basen und Säuren. Auch war der Umstand sehr auffallend, dass niobige Säure und ilmenige Säure mit der Formel \ddot{R} durch Tantalsäure (\ddot{Ta}) vertreten wurden.

Eine dritte Ansicht hat endlich Marignac aufgestellt. Darnach sollen sowohl die Columbite als auch die Tantalite nach der Formel $\ddot{R}(\ddot{Nb}\ddot{Ta})$ zusammengesetzt sein und das Ilmenium soll nach Marignac gar nicht existiren. Diese durch ihre Einfachheit imponirende Theorie hat sich aber nicht bestätigt. Dagegen hat sich Marignac ein grosses Verdienst dadurch erworben, dass er, durch Darstellung von Kalium-Metallfluoriden, eine sicherere Methode der Trennung der Tantalsäure von den anderen Säuren der Tantalgruppe aufgefunden hat, als bis dahin bekannt war. Dadurch wurde es möglich, auch kleine Beimengungen von Tantalsäure in den Columbiten auffinden und die Säuren von Niobium und Ilmenium reiner darstellen zu können, als diess früher geschehen konnte.

Ich habe gegenwärtig neue Untersuchungen der Columbite angestellt, um durch die Analyse des Kalium-Tantalfluorid den wahren Oxydations-Grad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure auszumitteln und um zu versuchen, durch Combination meiner früheren Methode der Scheidung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums mit einer successiven Krystallisation ihrer Fluoride, die Säuren dieser Metalle in reinerem Zustande darzustellen.

1) Ueber den Oxydationsgrad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure.

Bekanntlich hatte Berzelius bereits vor langer Zeit gefunden, dass es Tantalite giebt, in denen das Tantal mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als in der Tantalsäure. Ein solcher war namentlich ein Tantalit von Kimito mit zimtbraunem Pulver und dem hohen spec. Gew. von 7,93. Die Vermuthung lag daher nahe, dass auch in den Columbiten das Tantal nicht als Tantalsäure (\ddot{Ta}), sondern als tantalige Säure (\ddot{Ta}) enthalten sein dürfte, in welchem Zustande sie dann auch niobige und ilmenige Säure isomorph vertreten könnte.

tantal als tantalige Säure enthalten sei, alle anderen von mir untersuchten Columbite genau der Formel $\text{R}\ddot{\text{R}}$ entsprechen, so kann diess als Beweis betrachtet werden, dass auch in ihnen, ähnlich im Columbite von Haddam und im Columbite von Irönland, das Tantal als tantalige Säure enthalten sei.

1) Ueber Darstellung von reiner niobiger Säure, so wie über die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Kalium-Niobfluorids und das Atom-Gewicht des Niobiums.

Zu nachstehenden Versuchen wurde Columbit von Haddam verwendet. Man bereitete aus 4 Unzen dieses Minerals auf bekannte Weise lufttrocknes A-Sulfat der in diesem Minerale enthaltenen Säuren der Tantalgruppe.

Dieses wurde mit Aetznatronlauge gekocht und die dadurch gebildeten Natronsalze in einer hinreichenden Menge kochendem Wasser gelöst. Dabei blieben die dem Columbite beigemengt gewesenen fremdartigen Substanzen, namentlich Quarz und Glimmer ungelöst, die bei Verwendung grösserer Mengen von Columbit unmöglich auf mechanischem Wege ausgelesen werden konnten.

20 Gran der in dieser Natronlösung enthaltenen metallischen Säuren wurden durch Salzsäure und Ammoniak gefällt, das Hydrat noch nass mit 5 Unzen Salzsäure von 1,175 versetzt, zum Kochen gebracht und mit 13 Unzen kochendem Wasser versetzt. Dabei entstand eine ganz klare Lösung, in der, so lange sie noch heiss war, 1 Unze schwefels. Kali gelöst wurde. Dabei schied sich ein Niederschlag von B-Sulfat ab.

Man behandelte letzteres zum zweiten Male mit Salzsäure, auf die Weise, dass das noch nasse B-Sulfat von 20 Gran Säure mit 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew. gekocht, die Lösung mit 13 Unzen kochendem Wasser und 1 Unze schwefels. Kali versetzt wurden. Nachdem 120 Gran metallische Säure auf diese Weise behandelt worden waren, erhielt man 60 Gran metallische Säuren, die von dem schwefels. Kali aus der sauren Lösung gefällt, und 60 Gran Säuren, die in Salzsäure gelöst geblieben waren. Obige 60 Gran zum zweiten Male aus Salzsäure durch schwefels. Kali gefällte Säuren wurden jetzt in Flusssäure gelöst und mit ihrem Aequivalent Fluorkalium

Tantal . . .	26,67
Kalium . . .	25,43
Silicium . . .	6,58
Fluor . . .	38,82
Wasser . . .	2,50
	<hr/> 100,00

Da nun 6,58 Silicium 17,60 Th. Kalium und 24,98 Th. Fluor brauchen, um $\text{KFl} + \text{SiFl}_2$ zu bilden, so bestand das Kalium-Tantalfluorür aus:

Tantal	26,67
Kalium (25,43 — 17,60) . .	7,83
Fluor (38,82 — 24,98) . .	13,84
	<hr/> 48,34

oder in 100 Th. aus:

Tantal	55,17
Kalium	16,19
Fluor	28,64
	<hr/> 100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $\text{KFl} + \text{Ta}_2\text{Fl}_3$. Diese erfordert nämlich:

		Ber.	Gef.
2Ta	1720,0	54,70	55,17
1K	488,8	15,55	16,19
4Fl	935,2	29,75	28,64
	<hr/> 3144,0	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Dieses, aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedene, Kalium-Tantalfluorür hat also eine ganz andere Zusammensetzung als das Kalium-Tantalfluorid, welches nach der Formel $3\text{KFl} + 4\text{TaFl}_2$ zusammengesetzt ist und in 100 Th. besteht aus:

Tantalsäure . . .	46,00
Kalium	19,60
Fluor	34,40
	<hr/> 100,00

Es ist also durch diesen Versuch erwiesen worden, dass im Columbite von Bodenmais das Tantal im Zustande von tantaliger Säure enthalten ist und dass sie in diesem Minerale niobige Säure und ilmenige Säure isomorph vertritt. Ich werde nachweisen, dass die Zusammensetzung des Columbites von Bodenmais der Formel: $\text{R}\ddot{\text{R}}; \ddot{\text{R}} = (\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Il})$ entspricht. Da nun, unter der Voraussetzung, dass in den Columbiten das

Kalium-Niobfluorid nach der Formel $2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3$ zusammengesetzt sei, so erhält man für Niobium die Zahl 713,6. Die niobige Säure besteht daher aus:

2Nb	1427,2	82,63
3O	300,0	17,37
	1727,2	100,00

Hiernach enthalten 44,78 niobige Säure 37,002 Niobium und das blättrig-krystallisirte Kalium-Niobfluorid bestand aus:

Niobium . . .	37,002
Kalium . . .	25,345
Fluor . . .	30,335
Wasser . . .	7,400
	100,082

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $2(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3) + 5\text{H}$. Diese Formel giebt

		Ber.	Gef.
4Nb	2854,4	37,02	37,002
4K	1955,2	25,35	25,345
10Fl	2338,0	30,34	30,335
5H	562,5	7,29	7,400
	7710,1	100,00	100,000

Das durch vorstehende Analyse des Kalium-Niobfluorids gefundene At.-Gew. des Niobiums entspricht mithin der Zahl 713. Wenn wir dasselbe mit den bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der Niob-Verbindungen vergleichen, so ergibt sich Folgendes:

H. Rose nahm bekanntlich an, dass das At.-Gew. des Niobs 610,33 betrage. Er fand diese Zahl aus der Zusammensetzung des gelben Niobchlorids mit 58,35 bis 60,00 p.C. Chlor, bei der Annahme, dass seine Zusammensetzung der Formel NbCl_2 entspreche. Aber das reine gelbe Niobchlorid enthält viel mehr Chlor. Marignac fand darin 65,38 p.C. Chlor und erhält man bei der Annahme, dass es aus NbCl_3 bestehe, als At.-Gew. des Niobs die Zahl 704,6.

Ein mit der von mir gefundenen Zahl sehr nahe übereinstimmendes At.-Gew. des Niobs erhält man bei der Berechnung von H. Rose's Analysen des weissen niobigen Chlorids. H. Rose fand nämlich bei 10 Analysen sehr sorgfältig von allem gelben Chloride, folglich auch von Tantal befreiten

versetzt. Dabei fiel sogleich Kalium-Tantalfluorid als ein krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe wurde abfiltrirt. Nach dem Eindampfen der klaren Lösung erhielt man blättrige Krystalle von Kalium-Niobfluorid, die nochmals aus reinem Wasser umkrystallisirt wurden.

Diese Krystalle wurden jetzt näher untersucht. Ein Theil derselben wurde mit gebrannter Magnesia gemischt und geglüht. Man erhielt dabei 7,40 p.C. Wasser. Eine andere Portion wurde mit Schwefelsäure eingedampft, das Salz glühend geschmolzen und hierauf mit heissem Wasser behandelt. Dabei blieb A-Sulfat von niobiger Säure ungelöst, welches nach dem Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, niobige Säure hinterliess. Dieselbe wog: a) 45,10; b) 44,46. Die Lösung des schwefels. Kalis wurde eingedampft, das zurückgebliebene schwefels. Kali unter Zusatz von kohlens. Ammoniak geglüht und gewogen. Das darin enthaltene Kalium betrug: a) 25,34 p.C.; b) 25,35 p.C. Endlich wurde noch das Fluor aus einer besonderen Probe bestimmt. Man löste dabei das Kalium-Niobfluorid in Wasser, versetzte die Lösung mit Chlorcalcium im Ueberschuss und übersättigte die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak und hierauf mit einem sehr geringen Ueberschuss von Essigsäure. Man erhielt dabei einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Fluorcalcium und niobiger Säure bestand. Nach dem Glühen erhielt man das Gewicht des reinen Fluorcalciums, nach Abzug der beigemengten niobigen Säure, deren Menge durch den vorstehenden Versuch gefunden worden war. Man erhielt dabei: a) 30,49; b) 30,18 Fluor. Auf diese Weise erhielt man aus 2 Proben von Kalium-Niobfluorid von verschiedener Bereitung folgende Bestandtheile:

	a.	b.	Im Mittel
Wasser . . .	7,40	7,40	7,40
Niobige Säure .	45,10	44,46	44,780
Kalium . . .	25,34	25,35	25,345
Fluor . . .	30,49	30,18	30,335

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des Niobiums, nach den im vorstehenden Salze gefundenen Mengen von Kalium und niobiger Säure, nämlich 25,345 Kalium und 44,78 niobiger Säure, unter der Voraussetzung, dass das wasserfrei

noch nasse Hydrat vermische man in einem kleinen Kolben mit 240 Gran starker Salzsäure von 1,19 spec. Gew. setze zu der trüben Flüssigkeit 10 Gran Zinnfolie und erwärme bis zum Kochen so lange, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist. Hierauf setze man zu der Flüssigkeit 1 Unze Wasser und filtrire.

Dabei entsteht, bei Anwendung reiner niobiger Säure, eine dunkelblaue Lösung, die aber beim Aussetzen an die Luft nicht grün und hierauf braun wird, wie diess der Fall ist, wenn der niobigen Säure Säuren des Ilmeniums beigemischt waren, sondern die Flüssigkeit wird aus dunkelblau nach und nach hellblau und zuletzt farblos.

Reine Säuren des Ilmeniums geben unter diesen Umständen keine *blauen*, sondern rein *braune* Lösungen, die an der Luft nach und nach heller und erst nach längerer Zeit farblos werden.

3) Ueber Darstellung von ilmeniger Säure aus Columbit von Haddam.

Nach zweimaliger Behandlung der rohen Säuren des Columbits mit Salzsäure und Fällen mit schwefels. Kali waren von 120 Gran Säuren 60 Gran gefällt und 60 Gran in der verdünnten Salzsäure gelöst geblieben. Man bereitete auf gleiche Weise eine grössere Menge der letzteren und fällte sie durch Natronlauge und Ammoniak. Hierauf wurden sie in Flussäure gelöst und mit ihrem Aequivalente Fluorkalium versetzt. Dabei bildete sich einschleimiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von Kalium-Tantalfluorid und Kalium-Siliciumfluorid bestand.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und der Krystallisation unterworfen.

Dabei bildeten sich zuerst prismatische Krystalle eines Salzes Nro. 1.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch weiter eingedampft.

Nach dem Erkalten der Lösung bildeten sich jetzt blättrige Krystalle eines Salzes No. 2.

Die hiervon abgegossene Flüssigkeit liess man bei der Temperatur des Zimmers eintrocknen. Dabei blieb ein Salz

weissem Chloride, im Mittel, 48,21 p.C. Chlor und 51,79 p.C. Niob. Bei der Annahme, dass dieses Chlorid nach der Formel Nb_2Cl_3 zusammengesetzt war, erhält man als At.-Gew. des Niobs die Zahl 714,28.

Eine ganz andere Zahl erhält man aber, wenn man das At.-Gew. des Niobs nach Marignac's Analyse des Kalium-Niobfluorürs berechnet. Marignac fand in dieser Verbindung Kalium 25,92; Fluor 31,72; Niobium 36,49. Nach diesen Zahlen erhält man, bei der Annahme, dass das wasserfreie Salz nach der Formel $2\text{KFl} + \text{NbFl}_3$ zusammengesetzt war, als At.-Gew. des Niobs die Zahl 686,5. Diese niedrige Zahl erklärt sich dadurch, dass der von Marignac verwendeten niobigen Säure noch viel ilmenige Säure beigemischt war.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus dem Columbite von Haddam dargestellte niobige Säure bildete nach dem Glühen des A-Sulfats ein weisses Pulver mit dem spec. Gew. von 4,857.

Vor dem Löthrobre mit Phosphorsalz geschmolzen, entstand, bei vollständiger Sättigung, in der innern Flamme ein anfänglich braunes Glas, das bei gutem Feuer nach und nach rein blau wurde und das auch nach der Abkühlung seine rein blaue Farbe beibehielt. Ein Gemenge von viel niobiger Säure mit wenig Ilmensäure zeigte das eigenthümliche Verhalten dass die Perle in der innern Flamme blau wurde, so lange das Glas noch heiss war, das aber bei der Abkühlung durch Einwirkung der Luft braun wurde.

Gemenge von niobiger Säure mit viel ilmeniger Säure geben braune Gläser, die nicht blau geblasen werden können. Sehr charakteristisch für reine niobige Säure ist endlich noch ihr Verhalten beim Kochen ihres Hydrats mit Salzsäure und Zinn. Da es aber bei dieser Probe sehr viel auf die Proportion der einzelnen Stoffe und auf die Stärke der Salzsäure ankommt, so muss man sich dabei streng an nachstehende Vorschrift halten.

4 Gran der zu untersuchenden Säuren schmelze man mit etwas Kalihydrat, löse das Salz in Wasser, fälle das Hydrat durch Salzsäure und Ammoniak und filtrire. Das abgetropfte,

Mit Salzsäure und Zinn gekocht gab sie eine blaue Lösung, die aber ihre Farbe rasch veränderte, da sie schon während des Filtrirens grün wurde und sich später durch Einfluss der Luft braun färbte.

Das blättrige Salz No. 2 gab :

Metallsäure 44,06 ;

Schwefelsaures Kali 58,00 mit 26,03 Kalium ;

Fluor 30,80 ;

Wasser aus der Differenz 7,09.

Da dieses blättrige Salz im wasserfreien Zustande nach der Formel $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3$ zusammengesetzt war, so beträgt das Atom-Gew. des darin enthaltenen Metalls, nach der gegebenen Menge Kalium und Metallsäure berechnet, 677,3. Das Metall bestand demnach aus 1 At. Niobium und 3 At. Ilmenium, denn $\frac{(713,6 + 3 \cdot 654,7)}{4} = 679,1$. Das Salz entsprach demnach der Formel $2(2\text{KFl} + (\text{Nb}^{1/4}\text{Il}^{3/4})_2\text{Fl}_3) + 5\text{H}$. Diese Formel giebt :

		Ber.	Gef.
1Nb	713,6	2677,7	35,53
3Il	1964,1		36,08
4K	1955,2	25,95	26,05
10Fl	2338,0	31,06	30,80
5H	562,5	7,46	7,09
	7533,4	100,00	100,00

Da aus diesem blättrigen Salze abgeschiedene Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 4,69.

Bei der Zinnprobe gab sie eine blaue Lösung, die aber ihre Farbe rasch veränderte und durch Grün in Braun überging.

Das Salz No. 3 aus der Mutterlauge wurde mit saurem schwefelsauren Kali eingedampft. Dabei verflüchtigte sich viel schwefelsaures Ammoniak, dessen Ammoniak-Gehalt daher rührt, dass Säuren der Tantalgruppe beim Fällen Ammoniak aufnehmen. Das A-Sulfat wurde in Kalium-Metallfluorid umgewandelt und krystallisirt. Man erhielt jetzt blättrige Krystalle, deren Aussehen nicht verschieden war von dem des blättrigen Kalium-Niobfluorids. Das in diesen Krystallen enthaltene Metall war aber jetzt reines Ilmenium.

No. 3 in undentlichen Krystallen, die grosse Neigung hatten zu effloresciren.

Diese Salze wurden jetzt näher untersucht und dabei dieselbe Methode der Analyse angewandt, die bereits bei der Zerlegung des Kalium-Niobfluorürs angegeben wurde.

Das prismatische Salz No. 1 gab:

Metallsäure 47,41;

Schwefelsaures Kali 51,318 mit 23,038 Kalium;

Fluor 31,82;

Wasser durch Erhitzen 6,25; aus der Differenz 6,242.

Dieses prismatische Salz war offenbar das bereits von Marignac beobachtete hexagonale Kalium-Metallfluorid mit der Formel $5\text{KFl} + 3\text{R}_2\text{Fl}_3 + n\text{H}$. Berechnet man daher das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der gefundenen Menge von Kalium und Metallsäure, so erhält man für das Metall das Atom-Gew. 684,9. Danach enthalten 47,41 Metallsäure 8,51 Sauerstoff und 38,90 Metall.

Die Verbindung bestand demnach aus:

Metall . . .	38,900
Kalium . . .	23,038
Fluor . . .	31,820
Wasser . . .	6,242
	<hr/> 100,000

Das prismatische Salz No. 1 war daher nach der Formel $5\text{KFl} + 3\text{R}_2\text{Fl}_3 + 6\text{H}$ zusammengesetzt. Aus dem gefundenen Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls von 684,9 ergibt sich, dass dasselbe aus 1 At. Niobium und 2 At.

Ilmenium bestand, denn $\left(\frac{713,6 + 2 \cdot 654,7}{3}\right) = 687,3$. Das

prismatische Salz No. 1 erhält dadurch die specielle Formel $5\text{KFl} + 3(\text{Nb}^{1/3}\text{Il}^{2/3})_2\text{Fl}_3 + 6\text{H}$. Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
2Nb	1427,2	} 4045,0	38,75	38,900
4Il	2618,8			
5K . . .	2444,0		23,41	23,038
14Fl . . .	3273,2		31,38	31,820
6H . . .	676,0		6,46	6,242
	<hr/> 10437,2		<hr/> 100,00	<hr/> 100,000

Die in diesem prismatischen Salze enthaltene metallische Säure hatte ein spec. Gew. von 4,733.

pec. Gew. zu niedrig war. Ich habe zwar stets, vor der Bestimmung des spec. Gew. der ilmenigen Säure, die auf gleiche Weise aus verschiedenen Mineralien dargestellt worden war, die Vorsicht gebraucht, dieselbe vor der Wägung mit einem Gemenge von saurem schwefels. Kali und Fluornatrium umzuschmelzen. Dabei wurde aber die Kieselsäure nicht vollständig entfernt; denn wenn man solche ilmenige Säure in Flusssäure löste und zu dieser Lösung Fluorkalium setzte, so entstand stets ein beträchtlicher schleimiger Niederschlag von Kalium-Siliciumfluorid.

Aus der Säure des Aeschynits erhielt ich ein krystallisiertes Kalium-Ilmenfluorid, das nach der Zerlegung mit Schwefelsäure eine Säure des Ilmeniums gab, mit dem spec. Gew. von 3,95. Diese Säure habe ich ursprünglich für ilmenige Säure (H) gehalten. Dieselbe war aber, wie ich bereits mitgetheilt habe, ilmenige Ilmensäure (II), welcher Umstand ihr niedriges spec. Gew. erklärt.

Die spec. Gew. der Säuren des Ilmeniums sind daher folgende:

Ilmenige Säure (H) 4,35	aus Columbit;
Ilmenige Ilmensäure (II) 3,95	} aus Aeschynit.
Ilmensäure (II) 3,91	

4) Ueber die Zusammensetzung des Columbites von Haddam.

Bei meiner früheren Untersuchung des Columbites von Haddam, mit dem spec. Gew. von 5,80, erhielt ich:

Zinnsäure	0,40	
Wolframsäure	0,26	
Tantalsäure {	52,27	} 78,22
Niobige Säure {	25,95	
Ilmenige Säure	14,06	
Eisenoxydul	5,63	
Manganoxydul	0,49	
Talkerde	99,06	

Bei vorstehender Scheidung der Säuren der Tantal-Gruppe dieses Minerals wurden aus 120 Th. Säure erhalten:

Bei der Analyse dieser Krystalle wurde erhalten :

Ilmenige Säure 43,13 mit 35,09 Ilmenium ;

Kalium 25,92 ;

Fluor 31,85 ;

Wasser aus der Differenz 7,14.

Man erhielt also

Ilmenium . . .	35,09
Kalium . . .	25,92
Fluor . . .	31,85
Wasser . . .	7,14
	<hr/>
	100,00

Das blättrige Kalium - Ilmenfluorür bestand also aus $2(2\text{KFl} + \text{Il}_2\text{Fl}_2) + 5\text{H}$. Diese Formel giebt :

		Ber.	Get.
4Il	2618,8	35,03	35,09
4K	1955,2	26,15	25,92
10Fl	2338,0	31,30	31,85
5H	562,5	7,52	7,14
	<hr/>		
	7474,5	100,00	100,00

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gew. von 4,35.

Sie gab beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinn eine rein braune Lösung.

Was das spec. Gew. dieser aus Kalium-Ilmenfluorür abgeschiedenen ilmenigen Säure von 4,35 anbelangt, so ist es höher als ich es früher bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet habe. Ich hatte gefunden, dass in dem Columbite von Haddam eine metallische Säure enthalten sei, deren spec. Gew. 5,10 betrug und die durch Behandeln ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 zerfiel in :

Niobige Säure	76,76
Ilmenige Säure	23,24

Die so dargestellte niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,17 und die ilmenige Säure von 4,05.

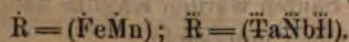
Diese niobige Säure enthielt aber noch Tantalsäure, weshalb ihr spec. Gew. zu hoch erhalten wurde und die ilmenige Säure enthielt Kieselsäure aus der Natronlauge, weshalb das

Uebertrag	67,38
Ilmenige Säure . . .	14,09
Eisenoxydul . . .	14,30
Manganoxydul . . .	3,85
Kupferoxyd . . .	0,13
	<hr/> 99,75

Bei einer neuen Untersuchung einer anderen Probe dieses Minerals, wobei die darin enthaltenen Metallsäuren durch Krystallisation der Kalium-Metallfluoride geschieden wurden, erhielt ich:

	Sauerstoff	Gef.	Ang.
Zinnsäure . . .	0,36		
Tantalige Säure . .	28,12	4,17	
Niobige Säure . . .	35,49	6,16	13,38 2,93 3,00
Ilmenige Säure . . .	16,38	3,05	
Eisenoxydul . . .	14,11	3,13	
Manganoxydul . . .	4,13	0,92	4,57 1 1
Talkerde . . .	1,27	0,50	
Kupferoxyd . . .	0,13	0,02	
	<hr/> 99,99		

Der Columbit von Bodenmais ist daher ebenso wie der von Haddam nach der Formel $\bar{R}\bar{R}$ zusammengesetzt;



6) Ueber die Zusammensetzung des Columbites von Grönland.

Der Columbit von Grönland wurde zuerst von Oesten und später von mir untersucht.

Nach Oesten hatte dieses Mineral ein spec. Gew. von 5,375 und bestand aus:

Zinnoxid . . .	0,17
Metallsäure . . .	77,80
Eisenoxydul . . .	16,52
Manganoxydul . . .	4,95
Kalk . . .	0,39
	<hr/> 99,83

Der von mir untersuchte Columbit von Grönland hatte ein spec. Gew. von 5,40. Die Quantität der Metallsäuren betrug 78,40 p.C. Das spec. Gew. dieser Metallsäuren betrug 4,60. Bei der Behandlung ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. zertielen sie in:

140 Hermann: Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie

		Tantalsäure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalsäure	17,36	17,36	—	—
Niobige Säure	51,19	—	51,19	—
Säure im prismatischem				
Salze	14,53	—	9,23	5,30
Säure im blättrigen				
Salze	9,93	—	2,75	7,18
Ilmenige Säure aus der				
Mutterlauge	26,99	—	—	26,99
	120,00	17,36	63,17	39,47

Man erhielt also aus 120 Th. Säuren:

Tantalsäure	17,36
Niobige Säure	63,17
Ilmenige Säure	39,47
	120,00

78,22 Th. Säuren würden also gegeben haben:

Tantalsäure	11,31 = 10,77 ($\frac{Ta}{Ta}$)
Niobige Säure	41,17
Ilmenige Säure	25,74
	76,22

Der Columbit von Haddam bestand daher aus:

	Sauerstoff	Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,40	—	
Wolframsäure	0,26	—	
Tantalige Säure . . .	10,77	1,60	
Niobige Säure	41,17	7,15	13,54
Ilmenige Säure	25,74	4,79	2,96
Eisenoxydul	14,06	3,12	3,00
Manganoxydul	5,63	1,26	
Talkerde	0,49	0,19	4,57
	98,52		1

Der Columbit von Haddam ist daher nach der Formel $\ddot{R}\ddot{R}$ zusammengesetzt. $\ddot{R} = (FeMn)$; $\ddot{R} = (TaNbHl)$.

5) Ueber die Zusammensetzung des Columbites von Bodenmais.

Bei meiner früheren Untersuchung des Columbites von Bodenmais mit dem spec. Gew. von 6,29 wurde erhalten:

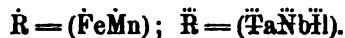
Zinnsäure	0,45
Tantalsäure	25,25
Niobige Säure	41,68
Uebertrag	67,38

Uebertrag	67,38
Ilmenige Säure . . .	14,09
Eisenoxydul . . .	14,30
Manganoxydul . . .	3,85
Kupferoxyd . . .	0,13
	<hr/> 99,75

Bei einer neuen Untersuchung einer anderen Probe dieses Minerals, wobei die darin enthaltenen Metallsäuren durch Krystallisation der Kalium-Metallfluoride geschieden wurden, erhielt ich:

	Sauerstoff	Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,36	—	
Tantalige Säure . .	28,12	4,17	
Niobige Säure . . .	35,49	6,16	13,38 2,93 3,00
Ilmenige Säure . . .	16,38	3,05	
Eisenoxydul	14,11	3,13	
Manganoxydul . . .	4,13	0,92	4,57 1 1
Talkerde	1,27	0,50	
Kupferoxyd	0,13	0,02	
	<hr/> 99,99		

Der Columbit von Bodenmais ist daher ebenso wie der von Haddam nach der Formel $\ddot{R}\ddot{R}$ zusammengesetzt;



6) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Grönland.

Der Columbit von Grönland wurde zuerst von Oesten und später von mir untersucht.

Nach Oesten hatte dieses Mineral ein spec. Gew. von 5,375 und bestand aus:

Zinnoxyd	0,17
Metallsäure	77,80
Eisenoxydul	16,52
Manganoxydul	4,95
Kalk	0,39
	<hr/> 99,83

Der von mir untersuchte Columbit von Grönland hatte ein spec. Gew. von 5,40. Die Quantität der Metallsäuren betrug 78,40 p.C. Das spec. Gew. dieser Metallsäuren betrug 4,60. Bei der Behandlung ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. zerfielen sie in:

Ungelöste Säure . . .	52,76
Gelöste Säure . . .	25,64
	<hr/> 78,40

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Metallsäure	78,40
Eisenoxydul	16,41
Manganoxydul	4,50
Talkerde	0,60
	<hr/> 99,91

Ausserdem hat kürzlich Marignac angegeben, dass er in einem grönländischen Columbite mit dem spec. Gew. von 5,36 eine geringe Menge Tantalsäure gefunden habe, nämlich 3,30 p.C.

Ich habe gegenwärtig den Columbit von Grönland von Neuem untersucht. Dabei erhielt ich 78,56 p.C. Metallsäuren mit Spuren von Zinnoxid und 0,56 p.C. tantaliger Säure.

Der Rest von 78 p.C. zerfiel beim Lösen in Salzsäure und Fällern mit schwefelsaurem Kali in

Ungelöste Säure	54,32 Th.
Gelöste Säure	23,68 „

Aus beiden Säuren wurden Kalium-Metallfluoride dargestellt und diese näher untersucht.

Die in Salzsäure ungelöste Säure gab dabei ein Salz von dem 100 Th. gaben:

Metallsäuren 46,00;
Schwefelsaures Kali 56,025 mit 25,15 Kalium;
Fluor 31,06;
Wasser 5,36.

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der Menge des gefundenen Fluors, so erhält man folgende Zahlen:

Fluor für Kalium	12,03,
Fluor für Metall	19,03.

Das Atom-Gew. der Metallsäure findet man dann durch folgende Gleichung:

$$19,03 : 46,00 = (3 \cdot 233,8) : x$$

und hieraus $x = 1695,4$.

Da nun die aus obiger Verbindung dargestellten Metall-

a) Darstellung von niobiger Säure.

Man bereite auf bekannte Weise aus Columbit A-Sulfat der metallischen Säuren, verwandle dieselben in Hydrat und lasse dasselbe noch nass in heisser starker Salzsäure. Dabei nehme man auf 20 Gran Metallsäure 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew., verdünne die Lösung mit 13 Unzen kochendem Wasser und setze zu dieser Lösung 1 Unze schwefels. Kali. Während der Auflösung des letzteren in der heissen Flüssigkeit und nach dem Erkalten derselben bildet sich ein Niederschlag, der vorzugsweise aus B-Sulfat von niobiger Säure und Tantalsäure besteht, während die ilmenige Säure vorzugsweise in Lösung bleibt. Doch ist dieser Niederschlag nicht ganz frei von ilmeni-

zweites Male in der selben Säure. Man muss ihn daher zum zweiten Male lösen und dieselben Proportionen von Salzsäure und Wasser nehmen. Nach dem Auflösen löse man noch ein zweites Mal in derselben Proportionen von Salzsäure und Wasser. Dieses zum zweiten Male gefällte B-Sulfat, löse in Wasser und fälle mit Kalihydrat, löse in Wasser und fälle

Ammoniak.

Das so dargestellte Hydrat löse in Flusssäure, versetze die Lösung mit ihrem Äquivalent Kalium-Fluorid und verdünne diese Lösung mit so viel Wasser, dass auf 1 Th. Kalium-Metallfluorid ungefähr 10 Th. Wasser kommen. Dabei scheidet sich sogleich ein kry- stallinischer Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid ab, der durch Kalium-Siliciumfluorid verunreinigt ist. Dieses Gemenge lasse sich 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen, bis sich das Kalium-Tantalfluorid gut ausscheidet. Nach Verlauf dieser Zeit. Die so erhaltene klare Flüssigkeit verdampfe man zum Krystallisiren, löse die erhaltenen Krystalle nochmals in wenig reinem heissen Wasser und kry- stallisiere zum zweiten Male. Die so erhaltenen Krystalle sind reines Kalium-Niobfluorid.

Die Mutterlauge können zur Darstellung neuer Mengen von niobiger und ilmeniger Säure benutzt werden, wobei man die darin enthaltenen Säuren einer ganz gleichen Behandlung unterwerfen muss, wie vorstehend beschrieben wurde.

- Die Charaktere der reinen niobigen Säure sind:
1) At.-Gew. der Säure 1727,2 und des Metalls 713,6.
2) Spec. Gew. der niobigen Säure 4,857.

		tantalige Säure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalige Säure	0,56	0,56	—	—
In Salzsäure ungelöste Säure	54,32	—	37,09	17,23
In Salzsäure gelöste Säure .	23,68	—	1,18	22,50
	78,56	0,56	38,27	39,73

Der Columbit von Grönland bestand daher nach dieser neuen Analyse aus:

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnoxid	Spuren			
Tantalige Säure . . .	0,56	0,08	14,12	2,94
Niobige Säure	38,27	6,64		
Ilmenige Säure	39,73	7,40		
Eisenoxydul	16,54	3,67	4,79	1
Manganoxydul	5,00	1,12		
Talkerde	0,06	0,02		
	100,16			

Der Columbit von Grönland ist daher ebenso wie die Columbite von Haddam und Bodenmais, nach der Formel $R\ddot{R}$ zusammengesetzt.

7) Schluss-Bemerkungen über die Darstellung von niobiger Säure und ilmeniger Säure aus Columbiten.

Nach vorstehenden Untersuchungen enthalten die Columbite niobige und ilmenige Säure in folgenden Proportionen: Columbit von Bodenmais:

		In 100 Th.
Niobige Säure . . .	35,49	68,42
Ilmenige Säure . . .	16,38	31,58
	51,87	100,00

Columbit von Haddam:

Niobige Säure . . .	41,17	61,51
Ilmenige Säure . . .	25,74	38,49
	66,91	100,00

Columbit von Grönland:

Niobige Säure . . .	38,27	49,07
Ilmenige Säure . . .	39,73	50,93
	78,00	100,00

Aus diesen Proportionen ergibt sich, dass sich die Columbite von Bodenmais und Haddam vorzugsweise zur Darstellung von niobiger Säure und der von Grönland zur Darstellung von ilmeniger Säure eignen.

a) Darstellung von niobiger Säure.

Man bereite auf bekannte Weise aus Columbit A-Sulfat der metallischen Säuren, verwandle dieselben in Hydrat und löse dasselbe noch nass in heisser starker Salzsäure. Dabei nehme man auf 20 Gran Metallsäure 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew., verdünne die Lösung mit 19 Unzen kochendem Wasser und setze zu dieser Lösung 1 Unze schwefels. Kali. Während der Auflösung des letzteren in der heissen Flüssigkeit und nach dem Erkalten derselben bildet sich ein Niederschlag, der vorzugsweise aus B-Sulfat von niobiger Säure und Tantsäure besteht, während die ilmenige Säure vorzugsweise in Lösung bleibt. Doch ist dieser Niederschlag nicht ganz frei von ilmeniger Säure. Man muss ihn daher zum zweiten Male in denselben Proportionen von Salzsäure und Wasser lösen und nochmals durch schwefelsaures Kali fällen.

Man glühe dieses zum zweiten Male gefällte B-Sulfat, schmelze die Säure mit Kalihydrat, löse in Wasser und fälle mit Salzsäure und Ammoniak. Das so dargestellte Hydrat löse man noch nass in Flusssäure, versetze die Lösung mit ihrem Äquivalente Fluorkalium und verdünne diese Lösung mit so viel Wasser, dass auf 1 Th. Kalium-Metallfluorid ungefähr 12 Th. Wasser kommen. Dabei scheidet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid ab, der aber gewöhnlich durch Kalium-Siliciumfluorid verunreinigt ist. Man lasse dieses Gemenge 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen, damit sich das Kalium-Tantalfluorid gut ausscheide und filtrire nach Verlauf dieser Zeit. Die so erhaltene klare Lösung verdampfe man zum Krystallisiren, löse die erhaltenen Krystalle nochmals in wenig reinem heissen Wasser und krystallisire zum zweiten Male. Die so erhaltenen Krystalle sind jetzt reines Kalium-Niobfluorür.

Die Mutterlaugen können zur Darstellung neuer Mengen von niobiger und ilmeniger Säure benutzt werden, wobei man die darin enthaltenen Säuren einer ganz gleichen Behandlung unterwerfen muss, wie vorstehend beschrieben wurde.

Die Charaktere der reinen niobigen Säure sind:

- 1) At.-Gew. der Säure 1727,2 und des Metalls 713,6.
- 2) Spec. Gew. der niobigen Säure 4,857.

3) Rein blaue Färbung der Lösung bei der Zinnprobe, die beim Stehen an der Luft nicht braun werden darf.

4) Blaue Färbung des Phosphorsalzes bei langem Erhitzen der gesättigten Perle in der innern Flamme.

b) Darstellung der ilmenigen Säure.

Die bei vorstehender Darstellung des B-Sulfats der niobigen Säure erhaltenen sauren Lösungen enthalten jetzt die ilmenige Säure im unreinen Zustande. Man fälle dieselbe durch Natronlauge und Ammoniak. Das dabei niederfallende Hydrat der ilmenigen Säure schmelze man mit saurem schwefelsauren Kali unter Zusatz von Fluornatrium und behandle das geschmolzene Salz mit warmem Wasser, wobei A-Sulfat der ilmenigen Säure ungelöst bleibt. Diese Behandlung hat den Zweck, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und auch möglicherweise beigemengte Titansäure zu entfernen. Das A-Sulfat der ilmenigen Säure wird jetzt ganz ebenso wie vorstehend angegeben in Kalium-Ilmenfluorür umgewandelt, von dem Kalium-Tantalfluoride geschieden und krystallisirt.

Dabei ist aber zu bemerken, dass das Kalium-Ilmenfluorür einer successiven Krystallisation unterworfen werden muss. Die Krystalle, welche sich zuerst bildeten, enthielten noch auf 2 At. Ilmenium 1 At. Niobium. Hierauf erhielt man Krystalle, die auf 3 At. Ilmenium noch 1 At. Niobium enthielten und erst nachdem sich diese Krystalle abgesetzt hatten, war in der Lösung kein Niobium mehr enthalten. Als Regel gilt daher, dass man die successive Krystallisation des Kalium-Ilmenfluorids so lange fortsetzen muss, bis man Krystalle erhält, deren Säure bei der Zinnprobe eine rein braune Lösung giebt.

Die Säure der Krystalle mit einem Gehalt an Niobium muss wieder der Behandlung mit Salzsäure und schwefelsaurem Kali unterworfen und von neuem in Kalium-Ilmenfluorid umgewandelt und krystallisirt werden.

Die Charaktere der reinen ilmenigen Säure sind:

1) Atom-Gew. der ilmenigen Säure 1609,4, des Ilmeniums 654,7.

- 2) Spec. Gew. der ilmenigen Säure 4,35.
- 3) Rein braune Färbung der Lösung bei der Zinnprobe.
- 4) Braune Färbung des Phosphorsalzes in der inneren Flamme.

XIV.

Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

Von

Frans Ullik,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz.

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 56. 1867.

Juni u. Juli.)

Die Aehnlichkeit, welche im chemischen Charakter zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure herrscht, veranlasste mich zu einigen Versuchen mit letzterer Säure. Sie zielten dahin, zu ermitteln, ob für mehrere Salze der Molybdänsäure die bezüglichen Analoga von der Wolframsäure erhalten werden können oder nicht.

Ich hatte erkannt, dass das von mir dargestellte Salz der Molybdänsäure von der Zusammensetzung $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$ in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Kalisalze Delafontaine's, dem er die Formel $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{HO}$ gab, übereinstimme, und sah mich zu der Annahme gezwungen, dass beide Körper identisch sind. Es fiel mir dann sogleich auf, dass das von Anthon bereits vor etwa 30 Jahren dargestellte neutrale Kalisalz der Wolframsäure ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie jenes Delafontaine'sche Molybdänsäuresalz.

Anthon*) leitete aus seinen Analysen die Formel $\text{KO}, \text{WoO}_3 + 5\text{HO}$ ab, und die Krystallform dieses Salzes, sowie die sonstigen Eigenschaften, wie sie Anthon beschreibt, gleichen denen des Delafontaine'schen und des von mir dargestellten Salzes. Es lag daher der Gedanke nahe, das Anthon'sche Salz könnte etwa auch ein kali- und natronhaltiges Salz der Wolframsäure von analoger Zusammensetzung

*) Dies. Journ. 8, 399.

mit dem betreffenden molybdänsauren Salz und isomorph mit diesem sein, und dass Anthon aus demselben Grunde, nämlich wegen Verwendung natronhaltiger Kalipräparate in einen Irrthum verfiel, wie Delafontaine. In dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten meine Vermuthung.

So oft ich auch Wolframsäurehydrat mit der Lösung einer entsprechenden Menge reinen kohlen-sauren Kali's kochte, oder dieselbe Säure mit der äquivalenten Menge von reinem kohlen-sauren Kali zusammenschmolz, und die geschmolzene Masse in Wasser löste, sodann die Lösungen zur Krystallisation brachte, erhielt ich nie ein Salz von den Eigenschaften des Anthon'schen, sondern stets ein solches, welches in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem einfach-sauren molybdänsauren Kali übereinstimmte. Es tritt in äusserst kleinen Krystallen auf, ist ungemein leicht löslich in Wasser und absorbirt ziemlich rasch Kohlensäure aus der Luft. Nach längerem Liegen an der Luft löst es sich dann auch nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlässt bei Behandlung mit Wasser ein schwerlösliches, säurereicheres Salz. Sowie bei der Darstellung des entsprechenden molybdänsauren Salzes erfolgt auch bei der vorhin angegebenen Bereitung dieser Wolframsäureverbindung zunächst aus der erhaltenen Lösung die Abscheidung eines schwerlöslichen, säurereicheren Salzes in glänzenden nadelförmigen Krystallen, und erst bei weiterem Verdampfen krystallisirt das neutrale Salz. Das letztere schmilzt, wie das analoge molybdänsaure, erst bei ziemlich hoher Temperatur, und die geschmolzene Masse zeigt nach dem Erstarren beim Erkalten ein ähnliches Verhalten, nur nicht in so hohem Grade. Schmilzt man ganz kleine Mengen, von einigen Milligrammen, so zerfällt die Masse nach dem vollständigen Erkalten auch in ein weisses, feines Pulver. Bei grösseren Mengen bemerkt man diess nicht, aber während die erstarrte Masse, so lange sie noch warm ist, krystallinische Structur und Glasglanz besitzt, ziemlich hart und fest ist, verliert sie, nach erfolgter Abkühlung, jene Structur und den Glanz, und lässt sich dann zwischen den Fingern leicht zu Pulver zerreiben. Das krystallisirte Salz enthält zwar Wasser, dessen Menge aber sehr gering ist, und welches wohl als

mechanisch eingeschlossen betrachtet werden kann, wofür auch das Decrepitiren beim Erhitzen spricht.

0,9865 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0222 Grm.

Wasser, was 2,250 Proc. entspricht;

0,9451 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0252 Grm.

Wasser, was 2,672 Proc. entspricht.

Die Analyse*) des geschmolzenen Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,9643 Grm. gaben 0,6820 Grm. Wolframsäure und 0,5222 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2823 Kali.

II. 0,9199 von zweiter Bereitung gaben 0,6502 Grm. Wolframsäure und 0,4988 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,2697 Kali.

In Proc.:

	I.	II.	Mittel
Kali	29,275	29,318	29,296
Wolframsäure .	70,724	70,681	70,702

woraus sich die Formel KO, WoO_3 ergibt:

	Ber.	Gef.
KO	28,878	29,296
WoO_3 , **) .	71,122	70,702

Marignac ***) weist auch die Existenz eines wasserfreien einfach wolframsauren Kalis nach, welches er dargestellt und analysirt hat.

Das Salz $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WoO}_3 + 14\text{HO}$ erhielt ich nun auf folgende Weise: Entweder durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron (auf ein Aequiv. WoO_3 , ein Aequiv. KO, CO_2 und 2 Aequiv. NaO, CO_2), Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit der Lösung eines Gemenges der beiden kohlensauren Salze

*) Die Bestimmung der Wolframsäure in diesen, wie in allen folgenden Salzen, geschah nach der Methode von Scheele, durch Abcheidung mittelst Salzsäure in der Weise, wie sie Scheibler (dis. Journ. 88, 281) bei der Analyse der wolframsauren Salze anwendete. In der von der Wolframsäure abfiltrirten Lösung wurden die Basen nach allgemein bekannten Methoden bestimmt.

**) $\text{Wo} = 92$.

***) Dis. Journ. 94, 357.

in dem erforderlichen Verhältnisse, oder durch Behandlung des Wolframsäurehydrates mit einer stark natronhaltigen Kalilauge, so dass letztere vorwaltete. Die erhaltenen Lösungen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Verbindung scheidet sich in ziemlich grossen hexagonalen Prismen, gewöhnlich in Combination mit der sechsseitigen Pyramide und der Endfläche ab. Die Krystalle gleichen vollkommen denen des analog zusammengesetzten Molybdänsäuresalzes.

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Noch unter der Rothglühhitze schmilzt es zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich auch im kalten Wasser wieder leicht auf. Ganz dieselben Eigenschaften gibt Anthon bei der Beschreibung seines Kalisalzes $\text{KO}, \text{WoO}_3 + 5\text{HO}$ an. Diese Verbindung lässt sich aber, wenn man mit reinen Präparaten arbeitet, nicht darstellen, und der von Anthon erhaltene Körper ist jedenfalls nichts Anderes als das Wolframsäuredoppelsalz von obiger Zusammensetzung. Berechnet man aus den beiden Formeln $\text{KO}, \text{WoO}_3 + 5\text{HO}$ und $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{WoO}_3 + 14\text{HO}$ den procentischen Wassergehalt, so erhält man fast absolut gleiche Zahlen, nämlich aus ersterer Formel 21,624 p.C. aus letzterer 21,609 p.C.

Bei der Analyse des auf oben angegebene Weise dargestellten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 1,1975 Grm. gaben 0,2568 Grm. Wasser, 0,7085 Grm. Wolframsäure und 0,397 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0,4770 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche 0,1456 Grm. Chlorkalium oder 0,0919 Grm. Kali entsprechen; es bleiben hiermit 0,2514 Grm. Chlornatrium = 0,1332 Grm. Natron.
- II. 1,4813 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3114 Grm. Wasser, 0,8851 Grm. Wolframsäure, 0,4873 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium, aus diesen wurden erhalten 0,5791 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,1767 Grm. Chlorkalium oder 0,1116 Grm. Kali; es ergaben sich dann 0,3106 Grm. Chlornatrium = 0,1645 Grm. Natron.
- III. 1,6440 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3535 Grm. Wasser, 0,9795 Grm. Wolframsäure und 0,5401 Grm.

	II.	III.	IV.	Mittel
275	9,922	10,120	—	10,106
993	58,534	58,444	—	58,323
1,625	—	31,520	31,606	31,583

mel $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$ ergibt.

	Ber.	Gef.
MgO	10,050	10,106
WoO_3	58,291	58,323
HO	31,659	31,583

Die Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	Mittel
Magnesia	15,028	14,779	14,903
Wolframsäure	84,817	85,345	85,081

A MgO, WoO_3 verlangt 14,706 p.C. Magnesia . Wolframsäure.

Lenz dieses Magnesiasalzes der Wolframsäure, analog der einfachsauren molybdänsauren Magnesiumsesquichlorid, veranlasste mich natürlich zu versetzen nicht auch die, den von mir dargestellten der Molybdänsäure, nämlich $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ entsprechenden Wolframsäure darzustellen liessen. Meine Versuche hatten einen günstigen Erfolg.

Will in Kürze über die erhaltenen Resultate berichten. Mischt man concentrirte Lösungen der Salze MgO, WoO_3 und KO, WoO_3 , so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, und aus Magnesia, Wolframsäure und Wasser besteht. Giesst man gleiche Lösungen äquivalenter Mengen jener beiden Salze zusammen, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Einleiten der so erhaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade scheidet sich eine dem vorhererwähnten Niederschlage ähnliche, mehr flockig aussehende, und dieselben Bestandtheile haltende Substanz ab. Auch beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen der beiden Salze resultirt ein ähnlicher Absatz, der sich anfangs in Form eines kleinen Häutchens, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, abscheidet.

Bei der Analyse dieser Niederschläge konnte ich keine

freiwilligen Verdampfen, so beginnt zunächst, bei einer gewissen Concentration die Abscheidung einer weissen Substanz, welche in Form dünner, glänzender Krusten auftritt, die unter dem Mikroskope, selbst bei 400facher Vergrösserung, keine deutlichen Krystalle wahrnehmen lassen.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, und besteht aus Magnesia, Wolframsäure und Wasser; ich habe dieselbe nicht näher untersucht. Später, nachdem sich bei fortschreitender Verdunstung eine ziemlich bedeutende Menge dieses schwerlöslichen Körpers gebildet hat, beginnt die Abscheidung eines, in deutlichen Krystallen auftretenden Salzes. Dieses krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung: $MgO, WoO_3 + 7HO$. Filtrirt man die Flüssigkeit, sobald sich Krystalle zeigen, und lässt dann ruhig stehen, so beginnt die Krystallisation aufs Neue, und man erhält dann das Salz von der eben angeführten Zusammensetzung rein, ohne weitere fremde Beimengungen.

Es bildet kleine, glasglänzende Prismen, die entweder lose auftreten, gewöhnlich aber, besonders Anfangs, sich zu warzenförmigen Drusen vereinigen. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser etwas träge, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Bei mässiger Hitze verliert es das Wasser und schmilzt selbst bei starker Gluthitze nicht.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0,6637 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,2009 Grm. Wasser, 0,3849 Grm. Wolframsäure und 0,1893 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0682 Grm. Magnesia.
- II. 1,1993 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,7020 Grm. Wolframsäure und 0,3300 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1190 Grm. Magnesia.
- III. 1,0533 Grm. krystallinisches Salz von einer zweiten Bereitung gaben 0,3320 Grm. Wasser, 0,6156 Grm. Wolframsäure und 0,2971 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1066 Grm. Magnesia.
- IV. 0,8628 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,2727 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Magnesia . . .	10,275	9,922	10,120	—	10,106
Wolframsäure . .	57,993	58,534	58,444	—	58,323
Wasser . . .	31,625	—	31,520	31,606	31,583

woraus sich die Formel $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$ ergibt.

	Ber.	Gef.
MgO . . .	10,056	10,106
WoO ₃ . . .	58,291	58,323
7HO . . .	31,659	31,583

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	Mittel
Magnesia . . .	15,028	14,779	14,903
Wolframsäure .	84,817	85,345	85,081

Die Formel MgO, WoO_3 verlangt 14,706 p.C. Magnesia und 85,294 p.C. Wolframsäure.

Die Existenz dieses Magnesiasalzes der Wolframsäure, welches ganz analog der einfachsauren molybdänsauren Magnesia zusammengesetzt ist, veranlasste mich natürlich zu versuchen, ob sich nicht auch die, den von mir dargestellten Doppelsalzen der Molybdänsäure, nämlich $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ und $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ entsprechenden Wolframsäureverbindungen darstellen liessen. Meine Versuche hatten jedoch keinen günstigen Erfolg.

Ich will in Kürze über die erhaltenen Resultate berichten.

Vermischt man concentrirte Lösungen der Salze $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$ und KO, WoO_3 , so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, und aus Magnesia, Kali, Wolframsäure und Wasser besteht. Giesst man verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen jener beiden Salze zusammen, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Eindampfen der so erhaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade aber scheidet sich eine dem vorhererwähnten Niederschlage ähnliche, mehr flockig aussehende, und dieselben Bestandtheile enthaltende Substanz ab. Auch beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen der beiden Salze resultirt ein ähnlicher Absatz, der sich anfangs in Form eines dünnen Häutchens, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, abscheidet.

Bei der Analyse dieser Niederschläge konnte ich keine

übereinstimmenden Resultate erhalten, und es zeigte sich, dass sie keine constante Zusammensetzung hatten.

So erhielt ich bei der Analyse des durch Vermischen der concentrirten Lösungen der betreffenden Salze dargestellten Niederschlages folgende Daten:

Magnesia	6,873 p.C.
Kali	8,869 "
Wolframsäure . .	67,381 "
Wasser	15,989 "

Eine andere Portion des auf dieselbe Weise dargestellten Niederschlags gab:

Magnesia	7,77 p.C.
Kali	9,12 "
Wolframsäure . .	66,56 "
Wasser	15,933 "

Die weisse Substanz, welche durch freiwilliges Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen erhalten wurde, gab 16,68 p.C. Wasser.

Auf gleiche Weise erhaltene Substanz von einer zweiten Bereitung enthielt 18,577 p.C. Wasser.

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen der verdünnten Lösungen und Abdampfen auf dem Wasserbade entstand, lieferte:

I. Kali	12,883 p.C.
Wasser	15,004 "

II. Von einer zweiten Bereitung:

Magnesia	5,378 p.C.
Wasser	15,537 "

Am meisten nähern sich diese Resultate einer Zusammensetzung, welche der Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WoO}_3 + 6\text{HO}$ entspricht.

KO	13,339
MgO	5,664
2WoO ₃	65,703
6HO	15,287

Ob wirklich eine derartige Verbindung rein, unter gewissen unbekannten Umständen erhalten werden kann, ob etwa störende Einflüsse die Reinheit beeinträchtigen, und welcher Natur diese Einflüsse sind, konnte ich nicht entscheiden, da ich den Gegenstand aus unten angeführten Gründen nicht

weiter verfolgte. Ich will nur noch erwähnen, dass ich die Beobachtung machte, dass diese durch Vermischen der Lösungen der beiden wolframsauren Salze erhaltenen Flüssigkeiten leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiren. Die meisten der Niederschläge brausten auch beim Uebergiessen mit Salzsäure etwas auf, nur jene nicht, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhalten wurden. Die Procentgehalte jener Bestandtheile, die ich in letzteren Niederschlägen bestimmt habe, nähern sich auch am meisten den aus obiger Formel berechneten.

Ganz zufällig erhielt ich einmal beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen des Kali- und Magnesiasalzes, nachdem beträchtliche Mengen des unlöslichen pulverförmigen Körpers, von dem ich mehrmals abfiltrirte, sich abgeschieden hatten, und als nur noch ein kleiner Rest Mutterlauge vorhanden war, aus dieser sehr kleine, gleichartige Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach so ziemlich der Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WoO}_3 + 2\text{HO}$. Sie waren nicht vollkommen rein, indem ihnen eine, wiewohl sehr geringe Menge des pulverförmigen Niederschlages anhing; auch erhielt ich so wenig davon, dass ich zur Noth eine einzige Analyse machen konnte, welche folgende Werthe gab:

Kali	14,52 p.C.
Magnesia	6,46 „
Wasser	6,48 „

Die Wolframsäurebestimmung verunglückte leider durch ein Versehen.

Die Formel $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{WoO}_3 + 2\text{HO}$ verlangt folgende procentische Zusammensetzung:

KO	14,853
MgO	6,307
2WoO ₃	73,163
2HO	5,677

Aus diesem Ergebniss geht hervor, dass die wolframsaure Magnesia mit wolframsaurem Kali denn doch eine, dem Molybdänsäuredoppelsalz analog zusammengesetzte, Verbindung zu bilden im Stande zu sein scheint, die aber schwierig zu erhalten ist, und nur unter gewissen, genau zu berücksichtigenden Umständen entsteht.

Es gelang mir nicht, jene Krystalle willkürlich darzustellen. Nur noch ein zweites Mal bemerkte ich unter scheinbar gleichen Umständen ihr Auftreten. Die Menge, welche ich erhielt, war so gering, und sie waren überdies so mit der oft erwähnten pulverförmigen Substanz verunreinigt, dass ich sie nicht zu einer Analyse verwenden konnte. In allen übrigen Fällen, wenn ich die Lösungen freiwillig verdampfen liess, bekam ich nicht eine Spur des krystallisirten Körpers.

Ich stellte wohl mehrere Versuche unter modificirten Umständen an, um die Bedingungen zu ermitteln, welche bei der Darstellung des krystallisirten Salzes einzuhalten wären, allein stets erfolglos.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da mir das Material ausging, und ich auch mit anderweitigen Arbeiten beschäftigt bin.

Ich habe eine Reihe von molybdänsauren Salzen dargestellt, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $\text{MO}, 8\text{MoO}_3 + n\text{HO}$ ausdrücken lässt. Es ist mir gelungen, eine analoge Verbindung der Wolframsäure darzustellen, nämlich das Natronsalz:



Es entsteht, wenn man zu der wässrigen Lösung einer gewogenen Menge von metawolframsaurem Natron soviel einer Salpeter- oder Salzsäure von bekanntem Gehalt hinzusetzt, dass auf zwei Aeq. des Salzes, ein Aeq. NO_3 oder HCl kommen, und die erhaltene Flüssigkeit freiwillig verdampfen lässt. Die Verbindung krystallisirt in schönen, mitunter ziemlich grossen, farblosen, oder etwas gelblich gefärbten Krystallen, welche anscheinend dem monoklinischen Systeme angehören. Man erhält sie leichter, wenn man Salzsäure anwendet, als mittelst Salpetersäure.

Sie sind luftbeständig, besitzen einen in den Wachsglanz geneigten Glasglanz, lösen sich in kaltem Wasser sehr leicht auf und lassen sich aus der Lösung unverändert umkrystallisiren. Die Lösung verhält sich ähnlich, wie die Lösungen der metawolframsauren Salze, indem nämlich Säuren darin keine Niederschläge hervorbringen. Bei mässigem Erhitzen verliert das Salz sein Wasser, und bei starker Glühhitze sintern die

XV.

en und empirischen Formeln in er Mineralogie.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

ie wählt bekanntlich gewisse chemische
ypen für andere, welche mit Austausch
h Atomen oder auch Atomgruppen jenen
neinen. Die wichtigste Rolle spielt nament-
le und Oxydverbindungen der Typus des
essen Wasserstoff durch die Elemente solcher
elche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt
kiesen entweder 1 At. auch 1 At. Wasserstoff
es 1 At. 2 At. Wasserstoff ersetzt oder 3, 4,
ersetzungsfähigkeit verschiedener Elemente hat
migkeit genannt. So sind Chlor und Fluor ein-
1 At. derselben 1 At. Wasserstoff ersetzt, ebenso
rium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel,
agnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 At. der-
Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium
g u. s. w.

nevere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen
oder auch gewisser Gruppen derselben (Radicale)
steht und danach chemische Formeln entworfen und
in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem
des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete
säuren (Kieselsäurehydrate) bezogen werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie
kannig sei, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzu-
zu und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine
etrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Be-
antwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und
neueren Formel betrifft, so haben beide daran gleichen An-
theil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer che-
mischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht,

schläge keineswegs reines Wolframsäurehydrat sind, sondern stets geringe Mengen der betreffenden Basis enthalten. Zur Fällung wurde Salzsäure angewendet, und zwar bei dem Natronsalz, verschiedene Mengen der Säure auf dieselbe Menge des Salzes. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Niederschläge je nach der Menge der angewandten Säure, verschiedene Zusammensetzung besitzen. Sie dürften vielleicht Gemenge sein von sehr säurereichen Salzen mit Wolframsäurehydrat.

Die Niederschläge wurden nach der Fällung sorgfältig so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Reaction mehr auf Chlor zeigte.

Die Bestimmung des Gehaltes an Basis geschah nach den gewöhnlich gebräuchlichen Methoden, nachdem früher die Wolframsäure nach der Methode von Scheele mittelst Salzsäure abgeschieden worden.

Niederschlag I. aus dem Salze $\text{NaO}, \text{WoO}_3 + 2\text{HO}$ erhalten, enthielt im lufttrockenen Zustande:

Natron	2,209 p.C.
Wasser	14,960 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 2,598 p.C. Natron.

Niederschlag II. aus demselben Salz erhalten, gab lufttrocken:

Natron	0,972 p.C.
Wasser	12,851 „

Die wasserfreie Substanz enthielt also 1,115 p.C. Natron.

Niederschlag III. aus dem gleichen Salze dargestellt, enthielt, bei 100° getrocknet:

Natron	0,589 p.C.
Wasser	6,046 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 0,628 p.C. Natron.

Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde durch Fällung einer Lösung des Salzes $\text{MgO}, \text{WoO}_3 + 7\text{HO}$, enthielt, bei 100° getrocknet:

Magnesia	1,05 p.C.
Wasser	7,784 „

XV.

Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

Die Typentheorie wählt bekanntlich gewisse chemische Verbindungen als Typen für andere, welche mit Austausch ihrer Elemente nach Atomen oder auch Atomgruppen jenen gleichgebildet erscheinen. Die wichtigste Rolle spielt namentlich für die Oxyde und Oxydverbindungen der Typus des Wassers, indem dessen Wasserstoff durch die Elemente solcher Verbindungen, welche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt wird, dass von diesen entweder 1 At. auch 1 At. Wasserstoff ersetzt oder dass 1 At. 2 At. Wasserstoff ersetzt oder 3, 4, 6 etc. Diese Ersetzungsfähigkeit verschiedener Elemente hat man deren *Atomigkeit* genannt. So sind Chlor und Fluor einatomig, weil 1 At. derselben 1 At. Wasserstoff ersetzt, ebenso Kalium, Natrium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Magnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 At. derselben 2 At. Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium sechsatomig u. s. w.

Die neuere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen Elemente oder auch gewisser Gruppen derselben (Radicalen) ausgemittelt und danach chemische Formeln entworfen und sind die in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem Typus des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete Kieselsäuren (Kieselsäurehydrate) bezogen werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie zweckmässig sei, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzugeben und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine Betrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Beantwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und neueren Formeln betrifft, so haben beide daran gleichen Antheil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer chemischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht,

und die Begriffe der Atomigkeit und die Aufstellung der Radicale haben das Gebiet der Hypothesen eher erweitert als verringert *).

Es handelt sich daher bei den Formeln wesentlich darum, mit Hilfe von Hypothesen solche zu geben, welche der Art und dem Verhalten der betreffenden Verbindung möglichst entsprechen und geeignet sind, eine Vergleichung mit andern in einfacher Weise zu vermitteln, auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Analysen zu geben und unwahrscheinliche Verhältnisse als solche zu kennzeichnen. Dabei offenbaren sich gewisse Gesetze, welche an den einfacheren Verbindungen zunächst erkannt, in den complicirteren wiedergefunden werden und die Combinationen regeln und beschränken.

Wenn die Mathematik angiebt, wie aus einer bestimmten Krystallform alle übrigen, die man kennt oder die man haben will, abgeleitet werden können, so offenbart sie damit kein Naturgesetz, und wenn jedes Silicat, auch ein ganz willkürlich erdachtes, auf eine Siliciumsäure bezogen und dem Typus des Wassers zugetheilt werden kann, so ist damit ebenso wenig ein Naturgesetz angezeigt. Das ist aber nach den neueren Anschauungen bei den Silicaten der Fall.

Weltzien**), welcher den grössten Theil der bekannten Silicate berechnet und nach der Anzahl der Siliciumatome classificirt hat, führt über 100 Siliciumsäuren (Kieselerdehydrate) an und darunter Reihen von gleichem Siliciumgehalt, deren gesammte Sauerstoffatome sich in fortlaufenden Zahlen von 15 bis 28 und von 19 bis 26 steigern; diese Säuren sind, ein Paar ausgenommen, sämmtlich hypothetisch und da keine Schranke besteht, dergleichen noch mehr anzunehmen, so erscheint jedes Silicat als gesetzmässig gebildet, wenn es auch ganz beliebig construirt ist. Da nämlich die Atomigkeit der in den Silicaten vorkommenden Elemente doppelt so gross genommen ist, als die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit ihnen im Silicat verbinden, so muss immer eine Mischung vom Typus des Wassers entstehen. So ist,

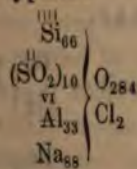
*) Vergl. Wittstein, „Widerlegung der chemischen Typenlehre. München 1862“.

**) Systematische Uebersicht der Silicate. Giessen 1864.

hen Formeln nicht der Fall und mussung der anderen Oxyde ersehen werden. sogenannten empirischen Formeln, welcheur ohne Rücksicht auf das Gesetz eines Verhältniss der Zahl der Atome verbunben; ein Verhältniss, welches sich auchen Formeln leicht herausfinden lässt, indemgleichartigen Atome addirt. So ist dieormel des Plagionit Pb_4Sb_3 und man erhälticht = $\text{Pb}_4\text{Sb}_3\text{S}_{13}$; die letztere Formel zeigte erstere an, dass das Mineral einer VerbinGalenit und 3 At. Antimonit gleichkommeas der Fall, das Sb des letzteren durch Kaliund an dem durch Ansäuren entstehendenhen Präcipitat leicht als solches erkannt wer-

bisher angeführten Beispielen ersieht man auch, die typischen noch die empirischen Formeln inuf Kürze einen besonderen Vorzug vor den gehaben und wenn auch Rammelsberg's Formelcan =

+ $3(\text{NaSi} + \text{AlSi}) + 10\text{NaS} + 3(\text{NaSi} + \text{AlSi})$
g ist, so ist die typische



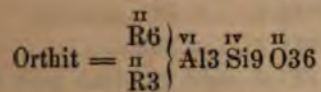
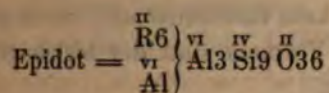
nicht viel kürzer oder einfacher zu nennen.

Streng*) hat in einer sorgfältig gearbeiteten Abhand- die angenommene Atomigkeit der Elemente für das Ver- niss der Isomorphie mehrerer Silicate besprochen und ist, dem er auch die Atom-Volume berücksichtigte, zu dem schlusse gekommen, dass in gleichgestalteten Verbindungen die Bestandtheile nicht nur nach einzelnen Atomen ver-

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie von G. Leonhard und H. B. 1866, p. 411.

Bei einer Reihung der Silicate nach der Zahl der Silicium-Atome kämen diese Mischungen weit auseinander, obwohl sie sich so nahe stehen, dass die Differenz als unwesentlich betrachtet werden muss. Dieses Nahestehen tritt aber beim Anblick der Formel nicht sogleich hervor. Sucht man dagegen, nach der bisher üblichen Weise eine Formel für das letztere Silicat, wie es vorliegt, so gelangt man zu keiner annehmbaren und hat keinen Grund eine solche Verbindung als eigenthümliche Species anzuerkennen. Es ist gewiss, dass das Vertheilen der Kieselerde unter die Basen nach den üblichen Formeln sehr verschiedene Ansichten zulässt und schwer zu erweisen, ob diese oder jene berechtigter sei, das Umgehen solcher Schwierigkeit, indem man nur die Zahl der Atome der constituirenden Elemente angiebt, entspricht aber noch weniger, denn bei jener Vertheilung wird man wenigstens auf gewisse Unwahrscheinlichkeiten der Auffassung aufmerksam gemacht, bei der blossen Angabe der Zahl der Atome und des höchst elastischen Typus aber nicht.

Was die Reactionen und die Vorgänge bei chemischen Zersetzungen betrifft, so lassen sich diese mit den typischen Formeln in vielen Fällen einfacher erklären als mit den nicht-typischen und bieten auch jene mannigfaches Material zu interessanten Speculationen, gleichwohl stehen sie in anderen Beziehungen den letzteren nach. Die nichttypischen Formeln zeigen die näheren Verbindungen der Elemente, wie sie durch die Analyse zur Charakteristik der Verbindung in Betracht kommen, während man sie aus den typischen meistens erst herstellen muss und wie dieses zu geschehen habe, muss man anderswoher wissen und giebt das Zeichen darüber keinen Aufschluss. Wer den Leucit als ein Silicat erkennen will, muss aus ihm Kieselerde darstellen und die Formel $KaSi + AlSi_3$ oder $Ka_3Si_2 + 3AlSi_2$ zeigt diese Kieselerde unmittelbar an; nach der typischen Formel muss er wissen, dass dem Silicium, welches sie angiebt, so viel von dem Collectiv-Sauerstoff der ganzen Verbindung angehört, dass es zur Kieselerde wird und während die gewöhnlichen Formeln ohne weitere Betrachtungen und Erwägungen sagen ob in der Kieselerde 2 oder 3 At. Sauerstoff angenommen seien, ist



Es sind dieses Anwendungen bekannter in der Typentheorie aufgestellter Vertretungen, welche sich aber einfacher bezeichnen lassen, dass man sagt, Oxyde und Oxydverbindungen vertreten sich isomorph, wenn die Zahl ihrer Sauerstoffatome gleich ist, wie das schon von Laurent und Dana*) ausgesprochen wurde; $2\text{Al} = 3\text{Si}$; $3\text{R} = \text{Fe}$; $3\text{Fe} = 6\text{R}$; $\text{RAl} = 2\text{Si}$; $\text{R}_2\text{Al}_4 = 7\text{Si}$ etc. So hat Dana aufmerksam gemacht, dass man die Formel des Granats $\text{R}_3\text{Si} + \text{AlSi}$ auch schreiben kann $(\frac{1}{2}\text{R}_3 + \frac{1}{2}\text{Al})\text{Si}$ und hat in dieser Weise den Isomorphismus von Augit und Spodumen erklärt. Augit $= \text{R}_2\text{Si}_2$, Spodumen $= (\text{R}_3, \text{R})\text{Si}_2$, genauer $(\frac{1}{5}\text{R}_3 + \frac{4}{5}\text{R})\text{Si}_2$.

Die Räthsel des Isomorphismus scheinen sich gleichwohl mit den Versuchen ihrer Lösung nur zu mehren und die Verhältnisse des Pseudodimorphismus von Descloizeaux**), wonach kalkhaltiger Pyroxen klinorhombisch, kalkfreier rhombisch und der manganhaltige Rhodonit klinorhombisch krystallisiren, wonach das schwefelsaure Kali rhombisch, mit theilweiser Vertretung durch Natron aber hexagonal; diese Verhältnisse werden zu einem neuen Hinderniss der Erkenntniss, denn danach können Mischungstheile unter Umständen vollkommen isomorph und doch auch wieder, und sogar in dreierlei Krystallsystemen heteromorph sich zeigen, wie denn ihrerseits die Typentheorie in manchen Fällen dasselbe Atom zwei- vier- und sechswerthig auftreten lässt oder das einfache Atom zweiwerthig, das doppelte aber sechswerthig, die Radicale ClO , ClO_2 und ClO_3 gleichwerthig u. s. w.

Aus dem Gesagten aber dürfte genügend hervorgehen,

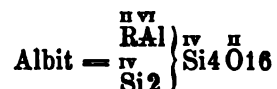
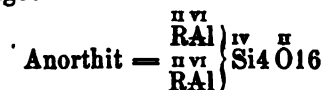
*) James D. Dana „A System of Mineralogy 1854“, p. 208.

**) Mém. sur le Pseudodimorphisme etc. Ann. de Chimie et de Physique. 4. ser. t. I.

treten und ersetzen, sondern an die Stelle von a Atomen des einen Körpers können b Atome eines anderen treten ohne Aenderung der Form, wenn die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig oder äquivalent sind.

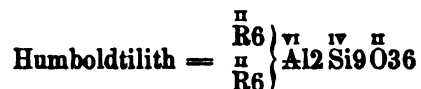
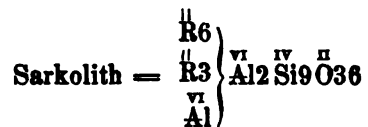
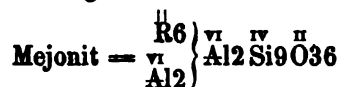
So ist nach ihm $\overset{\text{II}}{\text{R}}_3\overset{\text{IV}}{\text{Si}}_3\overset{\text{VI}}{\text{O}}_9$ isomorph oder isomorpher Vertreter von $\overset{\text{II}}{\text{R}}_3\overset{\text{VI}}{\text{Al}}_2\overset{\text{IV}}{\text{O}}_9$ und werden 3Si durch 2Al ersetzt, indem beide 12 chemische Einheiten repräsentiren, ebenso ist 3R isomorph mit $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$; $3\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$ isomorph mit $9\overset{\text{II}}{\text{R}}$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ isomorph mit $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}_2$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}_2\overset{\text{VI}}{\text{Al}}_4 = 7\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$ etc.

Die Formeln für den Anorthit und Albit schreibt Streng, um eine allgemeine Uebereinstimmung derselben zu erzielen, wie folgt:



und leitet die zwischenliegenden Feldspathe aus der Vertretung von $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ und $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}_2$ in verschiedenen Verhältnissen ab.

Für den Mejonit, Sarkolith und Humboldttilith, welche isomorph, schreibt Streng:



Dem Epidot und Orthit, welche mit dem Mejonit von analoger Zusammensetzung aber von sehr verschiedener Krystallisation, giebt er nachstehende Formeln, obwohl sie unter die vorhergehenden eingereiht werden können:

I. Ueber Schwefelsäure.

1) 1,5924 Subst. wog nach 25 Stdn.	1,2759	
„ 43 „	1,1129	
„ 85 „	1,0209	} Verlust 0,5715 = 35,90 p.C.
„ 100 „	1,0209	
2) 0,918 Subst. wog nach 25 Stdn.	0,726	
„ 45 „	0,6261	
„ 75 „	0,588	} Verlust 0,330 = 35,94 p.C.
„ 100 „	0,588	

II. Getrocknet bei 110°.

- 1) 0,7528 verlor 0,271 = 36,23 p.C.
- 2) 0,5955 verlor 0,216 = 36,28 p.C.

Dieses abweichende Verhalten veranlasste mich, durch die Annahme, das Natriumferrocyanür krystallisire mit verschiedenen Quantitäten Wasser, mein chemisches Gewissen zu beruhigen.

Aus dem Berlinerblau, $\begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix} \left\{ Cfy \right.$, suchte ich nun durch Behandlung mit Aetznatron das Salz $\begin{matrix} Na_3 \\ K \end{matrix} \left\{ Cfy \right.$ zu erhalten.

Dieser Körper konnte leicht gewonnen werden in schönen Krystallen, welche vollständig mit denen des oben erwähnten Natriumferrocyanürs übereinstimmten und zwar nicht bloss im äusseren Aussehen, sondern auch im procentischen Wassergehalt. In 100 Stunden verloren die Krystalle über Schwefelsäure 36,03 und 36,05, durch Trocknen bei 110° 36,51 und 36,49 p.C. Wasser. Ich muss gestehen, dass ich durch diese Thatsachen im ersten Momente nicht gerade angenehm überrascht wurde. Ein bedeutender Kaligehalt konnte dadurch nachgewiesen werden, dass die Verbindung geglüht, der Rückstand mit etwas heissem Wasser ausgezogen, filtrirt, und dann mit Platinechlorid versetzt wurde. Bei der oben angegebenen Methode mit überschüssigem Chlorkupfer ergab sich wieder kein Kali. Dieser Umstand führte mich endlich auf die rechte Bahn; das wirklich vorhandene Kali konnte nur dadurch scheinbar verloren gegangen sein, dass es in den Atomencomplex des Hatchettsbraun eintrat. Zur Erledigung dieser Frage behandelte ich 0,418 von dreimal umkrystallisirtem Kalium-

dass es zur Zeit kein Bedürfniss sei, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.

XVI.

Ueber Hatchettsbraun und über ein Trinatriumkaliumferrocyanür.

Von

Franz Reindel.

Von der allgemein geltenden Anschauung ausgehend, das mit überschüssiger Kupferlösung gefällte Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy , benutzte ich dasselbe zur Darstellung von mehreren Pfunden prachtvoller Krystalle von vermeintlichem Natriumferrocyanür. Nach mehr als einjährigem Aufbewahren konnte ich an den Krystallen nichts von der in Gerhardt's Lehrb. der org. Chemie Bd. I, 374 angegebenen leichten Verwitterbarkeit bemerken und das machte mich einigermaassen bedenklich. Ich sah mich veranlasst mehrere Wasserbestimmungen und eine Prüfung auf Kali vorzunehmen. Diese letztere führte ich auf eine Weise aus, welche ich für die beste hielt, die aber vollkommen geeignet war, das etwa vorhandene Kali *nicht* zu finden. Ich fällte nämlich das Ferrocyanür mit überschüssigem Chlorkupfer, filtrirte, schlug das Kupfer mit HS nieder, dampfte ein und suchte das Kali mit Platinchlorid. Ich habe mich überzeugt, dass mit Zuhilfenahme des Mikroskops auch die geringsten Spuren von Kali erkannt werden können durch das äusserst charakteristische Aussehen des KCl.PtCl_2 *); im vorliegenden Falle war kein Kalium zugegen. Die Formel $\text{Na}_4\text{Cfy}, 24\text{HO}$ erfordert 40,16 p.C. Wasser, mein Natriumferrocyanür dagegen lieferte folgende Ergebnisse:

*) Die Krystalle sind wirklich Oktaëder und nicht, wie ich vor einiger Zeit angegeben, hexagonale Doppelpyramiden.

eb 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das $K_4Cfy6HO$ verlangt von 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das Kali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei Wege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zersetzung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle erhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, immer zu wenig Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verhalten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und zu Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

- 1) durch Behandlung von $\left. \begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix} \right\} Cfy$ mit NaO;
- 2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;
- 3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;
- 4) durch Behandlung von Na_3Cfy mit Kali und Milchrucker oder Weingeist.

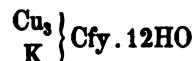
Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

- a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;
- b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl wenige Körper möchten schöner und leichter als $\left. \begin{matrix} K \\ Na_3 \end{matrix} \right\} Cfy$ krystallisiren;

c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in heissem Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uhrschalen wird schon nach 48 Stunden der

ferrocyanür mit 0,337 von chemisch reinem Kupferchlorid ($K_4Cfy_6HO : 4CuCl_2HO = 0,418 : 0,337$) einige Stunden in gelinder Wärme und untersuchte den andern Tag das Filtrat. Dieses enthielt Kupfer und zwar *so viel*, dass es 0,13 K_4Cfy_6HO völlig zersetzte. Nun wurden auf dieselbe Weise 0,5 K_4Cfy_6HO und 0,302 $CuCl_2HO$ mit einander in Berührung gebracht ($K_4Cfy_6HO : 3CuCl_2HO = 0,5 : 0,302$) und das Resultat war, dass weder von Blutlaugensalz noch von Kupferchlorid eine Spur gefunden werden konnte. Das Hatchettsbraun ist also, auch wenn es mit einem Ueberschuss von Kupferlösung gefällt worden ist, nicht Cu_4Cfy , sondern $\left. \begin{smallmatrix} Cu_3 \\ K \end{smallmatrix} \right\} Cfy$. Um dessen Wassergehalt zu bestimmen, wurde es mehrere Wochen mit heissem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Nach 14 Tagen ergab sich im Mittel 26,7 p.C. Aq. nach 4 Wochen 24,21 und nach 2 Monaten 24,17 p.C. Wasser, Die Formel:



welche ich für das Hatchettsbraun aufstelle, erfordert 23,78 p.C. Wasser. Beim Trocknen muss eine über 110° gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei 130—140° theilweise Zersetzung eintritt.

Dass ich bei meinen bisherigen Bestimmungen des Cyan-gehalts von Ferrocyanüren befriedigende Resultate erhalten konnte, trotzdem ich immer der Ansicht war, das Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy , erklärt sich einfach aus der Ursache, dass Cu_4Cfy und $\left. \begin{smallmatrix} Cu_3 \\ K \end{smallmatrix} \right\} Cfy$ in ihren Aequivalenten 338,8 und 346,3 sehr wenig verschieden sind. Bei Anwendung von 0,1 bis 0,15 Substanz betrug der Berechnungsfehler nur $\frac{1}{3}$ p.C. Es war mir jetzt neuerdings interessant, mit reinem K_4Cfy_6HO (das eine Wassermenge von 12,71 statt 12,77 ergab) einige Cyanbestimmungen vorzunehmen:

0,1412 K_4Cfy_6HO ergaben 0,1162 Hatchettsbraun

0,1483 „ „ 0,1210 „

Berechnet man diese Zahlen auf $\left. \begin{smallmatrix} K \\ Cu_3 \end{smallmatrix} \right\} Cfy$, so ergeben

sich 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das $K_4Cfy6HO$ verlangt davon 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das Kali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei Wege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zerstörung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle erhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, immer zu *wenig* Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verhalten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und zu Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

- 1) durch Behandlung von $\left. \begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix} \right\} Cfy$ mit NaO;
- 2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;
- 3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;
- 4) durch Behandlung von Na_3Cfy mit Kali und Milchsücker oder Weingeist.

Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

- a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;
- b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl *wenige* Körper möchten schöner und leichter als $\left. \begin{matrix} K \\ Na_3 \end{matrix} \right\} Cfy$ krystallisiren;
- c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in *beissem* Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uhrschaalen wird schon nach 48 Stunden der

ganze Wassergehalt, im Betrage von 36,07 p.C., von Schwefelsäure aufgenommen. Die Cyananalysen entzifferten:

$$0,2142 \text{ Substanz} = 0,1545 \frac{\text{K}}{\text{Cu}_3} \left\{ \text{Cfy} = 31,13 \text{ Cyan oder } 42,30 \text{ Ferrocyen.} \right.$$

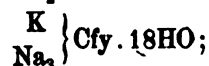
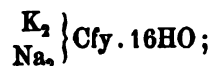
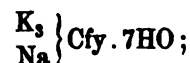
$$0,163 \text{ Substanz} = 0,1175 \frac{\text{K}}{\text{Cu}_3} \left\{ \text{Cfy} = 30,91 \text{ Cyan oder } 42,00 \text{ Ferrocyen.} \right.$$

Die Formel $\frac{\text{K}}{\text{Na}_3} \left\{ \text{Cfy} 18\text{HO} \right.$ erfordert:

36,00 Wasser,

31,20 Cyan.

In folgenden Ferrocyanturen ist bemerkenswerth das Steigen der Krystallwasserquantitäten mit zunehmendem Natriumgehalte:



Notizen.

1) K_3Cfy und BaO, NO_3 . Löst man 1 Aeq. rothes Blutlaugensalz und 3 Aeq. von salpetersaurem Baryt in möglichst wenig heissem Wasser auf und lässt krystallisiren, so scheidet sich nur salpetersaurer Baryt ab.

2) K_3Cfy und MgO, NO_3 . Diese zwei Körper zersetzen einander auf krystallochemischem Wege mit grösster Leichtigkeit. Es scheidet sich Salpeter ab; beim Verdunsten oder Eindampfen bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Kruste, welche trotz aller Mühe nicht krystallisirt werden konnte. Unterm Mikroskop zeigt die verdunstete

Lösung kleine Körnchen. Der Körper ist jedenfalls $\frac{\text{K}}{\text{Mg}_2} \left\{ \text{Cfy} ; \right.$ er zeigt nämlich nach 4maliger Auflösung und Abscheidung noch entschiedenen Kaliumgehalt. Dieser kann, wie in allen

an dar, indem man diesen in dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oderoppeltes Volumen Weingeist von 80 p.C. eingiesst oder eintrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen Alaun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht ihn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt eine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon her.

Den zu prüfenden Ultramarin wäscht man mit Wasser aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim angerührt, wie angegeben, auf Papier auf, und führt die Prüfung so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Normalalaunlösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftröpft. Wirkt die Säure in der von mir früher angegebenen Weise, während der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam bleibt, so ist der geprüfte Ultramarin brauchbar. Die gleichzeitige Anwendung einer Normalensäure ist auch beim regelmässigen Gebrauche des Ultramarinpapiere zu empfehlen, weil dadurch das Urtheil leichter und sicherer wird.

Auf die angeführte Weise habe ich verschiedene Ultramarinsorten, theils rein blaue, theils röthlich-blaue, untersucht und brauchbar gefunden. An der Empfindlichkeit gegen Säuren konnte auch von vorn herein kaum gezweifelt werden, da dieselbe das am meisten charakteristische Merkmal des Ultramarins anmacht. Prückner (Polyt. Centralbl. 1855, S. 317) hat zwar beobachtet, dass Ultramarin durch wiederholtes Glühen im *verschlossenen* Raume säurefest wird. Er wird aber zugleich auch blassblau und würde schon deshalb nicht mehr Handelswaare sein können. Käme demnach Ultramarin von hinreichender Farbentiefe im Handel vor, welcher durch Säuren nicht angegriffen wird, so dürfte er sich wohl bei genauer Untersuchung als mit kohlensaurem Kalk oder einer anderen basischen Substanz vermischt erweisen. Ein solcher Ultramarin würde aber dennoch nicht mit Recht säurefest genannt werden.

Von vorn herein weniger unzweifelhaft ist die Alaunbeständigkeit des Ultramarins. In den mir bekannten Angaben darüber von Büchner und Anderen (Polyt. Centralbl. 1854, S. 1520, 1858, S. 1581, 1864, S. 1090) wird zwar entweder

XVII.

Ueber die Bereitung des Ultramarinpapiers und das Verhalten des neutralen Alauns gegen Ultramarin und unterschwefligsaures Natron.

Von

W. Stein.

In meiner ersten Mittheilung über das Ultramarinpapier (Polyt. Centralblatt, 1867 S. 1521) habe ich nur Bezug genommen auf ein in der Dresdner Papierfabrik verfertigtes derartiges Papier. Man kann sich indessen ein solches leicht selbst darstellen, wenn man Ultramarin, mit einem passenden Klebmittel angerührt, auf Papier mit Hülfe eines breiten Haarpinsels gleichförmig aufträgt. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit, und desshalb kann man nur ungeleimtes Papier benutzen, da auf geleimtem die gleichmässige Vertheilung schwierig ist. Bei der Wahl des Klebmittels hat man darauf zu sehen, dass dasselbe die Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeiten nicht wesentlich verlangsamt, noch selbst durch Säuerung eine allmähliche Zersetzung des Ultramarins veranlasst. Nach verschiedenen Versuchen bin ich bei Carrageenschleim stehen geblieben, wie man ihn durch Abkochung von 1 Th. Carrageen mit 30 bis 40 Th. Wasser erhält. Das erforderliche Verhältniss zwischen Ultramarin und Schleim findet man leicht, und man kann durch Abänderung desselben, aber auch schon durch die Art des Aufstreichens sich ein dunkleres oder blässer Papier herstellen. Das fertige Papier trocknet man an der Luft oder in künstlicher Wärme und schneidet es in Stücke, wie Lakmuspapier.

Um den Ultramarin auf seine Tauglichkeit zu prüfen, braucht man einen vollkommen neutralen (und eisenfreien) Alaun und eine titrirte Schwefelsäure, deren Gehalt innerhalb der von mir angegebenen Grenzen verschieden gewählt werden kann, je nachdem man bei dem Gebrauche des Ultramarinpapiers eine grössere oder geringere Genauigkeit verlangt. Den neutralen Alaun stellt man aus käuflichem Kali-

alaun dar, indem man diesen in dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oder doppeltes Volumen Weingeist von 80 p.C. eingiesst oder einfiltrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen Alaun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht ihn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt eine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon her.

Den zu prüfenden Ultramarin wäscht man mit Wasser aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim angerührt, wie angegeben, auf Papier auf, und führt die Prüfung so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Normalalaunlösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftröpfelt. Wirkt die Säure in der von mir früher angegebenen Weise, während der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam bleibt, so ist der geprüfte Ultramarin brauchbar. Die gleichzeitige Anwendung einer Normalsäure ist auch beim regelmässigen Gebrauche des Ultramarinpapiere zu empfehlen, weil dadurch das Urtheil leichter und sicherer wird.

Auf die angeführte Weise habe ich verschiedene Ultramarinsorten, theils rein blaue, theils röthlich-blaue, untersucht und brauchbar gefunden. An der Empfindlichkeit gegen Säuren konnte auch von vorn herein kaum gezweifelt werden, da dieselbe das am meisten charakteristische Merkmal des Ultramarins ausmacht. Prückner (Polyt. Centralbl. 1855, S. 317) hat zwar beobachtet, dass Ultramarin durch wiederholtes Glühen im *verschlossenen* Raume säurefest wird. Er wird aber zugleich auch blassblau und würde schon deshalb nicht mehr Handelswaare sein können. Käme demnach Ultramarin von hinreichender Farbentiefe im Handel vor, welcher durch Säuren nicht angegriffen wird, so dürfte er sich wohl bei genauer Untersuchung als mit kohlensaurem Kalk oder einer anderen basischen Substanz vermischt erweisen. Ein solcher Ultramarin würde aber dennoch nicht mit Recht säurefest genannt werden.

Von vorn herein weniger unzweifelhaft ist die Alaunbeständigkeit des Ultramarins. In den mir bekannten Angaben darüber von Büchner und Anderen (Polyt. Centralbl. 1854, S. 1520, 1858, S. 1581, 1864, S. 1090) wird zwar entweder

geradezu die Voraussetzung gemacht, dass der Alaun nur durch einen Gehalt an freier Säure zersetzend auf den Ultramarin wirkt, oder es ist wenigstens nicht angeführt, dass vollkommen neutraler Alaun zu den Versuchen angewendet worden sei. Wenn indessen die Entstehungsweise, wie die Erscheinungen, unter denen der Ultramarin durch Säuren zersetzt wird, auf die Anwesenheit von Sulfuret und unterschweifligsaurem Salze unter seinen Bestandtheilen hinweisen, so liegt die Möglichkeit einer Zersetzbarkeit desselben durch Alaun nicht allzufern. Durch meine bisherigen Beobachtungen wird dieselbe für vollkommen neutralen Alaun nicht bestätigt; ich habe aber dennoch einige Versuche angestellt, um das Verhalten des neutralen Alauns gegen unterschweifligsaures Natron etwas näher kennen zu lernen; u. A. den folgenden: $\frac{1}{10}$ At. des ersteren = 4,744 und $\frac{3}{10}$ At. des letzteren = 3,720, wurden, jedes Salz besonders, in einer mehr als hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösungen kalt mit einander vermischt. (Ich glaubte hierbei, im Vergleich zu früheren Versuchen, zu bemerken, dass eine Abscheidung von Schwefel langsamer erfolgte, wenn ein Ueberschuss von Alaun in der Flüssigkeit war, als umgekehrt; doch habe ich diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.) Nachdem die Vermischung einige Zeit stattgefunden hatte, zeigte sich eine leichte Trübung, wie es auch H. Rose in seinem Handbuche der qualitativen Analyse andeutet. Nach drei Tagen wurde durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Schwefels, der sich als frei von Thonerde erwies, betrug nur 0,0055, d. h. ungefähr den 90. Th. der Menge, welche bei vollständiger Zerlegung der unterschweifligen Säure in Schwefel und schweflige Säure hätte ausgeschieden werden können und 0,480 betragen haben würde. Diese so geringe Menge erregte in mir Zweifel darüber, ob mein Alaun nicht trotz der damit vorgenommenen Reinigung noch Spuren freier Schwefelsäure enthalten habe. Ich versetzte daher die Lösung desselben mit Natronhydrat bis zu bleibender Trübung, filtrirte und vermischte sie mit der Lösung von unterschweifligsaurem Natron. Auch in diesem Falle trat eine schwache Trübung ein wie

z. B. das Schwefeleisen mit dem Schwefelkalium; es bildet ein ungefärbtes Sulfosalz. Durch Oxydiren, Chloriren oder Zuführung von schwefliger Säure geht wahrscheinlich Schwefelnatrium ganz oder theilweise in unterschwefliges Salz über, und das dunkelfarbige Schwefelaluminium wird frei, welches dem Ultramarin seine Farbe giebt. Da diese Hypothese mit einigen Beobachtungen Ritter's (Jyt. Centralbl. 1860, S. 1597) noch nicht in Einklang zu bringen ist, so beschränke ich mich darauf, sie hier nur zu erwähnen, indem ich die Bemerkung beifüge, dass, wenn sie richtig wäre, die Unzersetzbarkeit des im Ultramarin enthaltenen Sulfurets durch neutralen Alaun selbstverständlich sein würde.

Zuletzt füge ich noch folgende Bemerkungen hinzu über das Verhalten des *Essigsäurehydrats zu den Lösungen von schwefelsaurer Thonerde, Kalialaun, Chromalaun und schwefelsaurem Eisenoxyd.*

Setzt man einer nicht zu verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde *Essigsäurehydrat* zu, so entsteht ein Niederschlag, der, anfänglich durch Umschütteln wieder verschwindend, bei weiterem Zusatze der Säure bleibend wird. Aus concentrirten Lösungen, welche hierbei vollständig erstarren, fällt auf diese Weise die Thonerde so vollständig aus, dass Ammoniak in dem Filtrat nur noch eine schwache Trübung hervorbringt. Der Niederschlag erwies sich bei der quantitativen Analyse als unveränderte schwefelsaure Thonerde.

In einer Lösung von Kalialaun entstand durch *Essigsäurehydrat* ebenfalls ein Niederschlag, der jedoch auf seine Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Eine Lösung von Chromalaun erstarrte, wie die Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Dagegen wurde schwefelsaures Eisenoxyd aus seiner Lösung nicht abgeschieden.

XVIII.

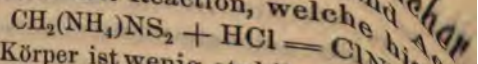
Sulfocarbaminsäure und einige ihrer

Von

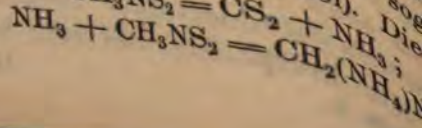
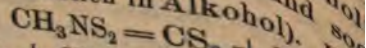
E. Mulder.

Sulfocarbaminsaures Ammonium. Bei der Bereitungsweise dieses Salzes wird anfangs weniger $(\text{NH}_4)_2\text{S}\cdot\text{CS}_2$ gebildet. Sättigt man 600 Gewth. Alkohol von 95 p.C. mit Ammoniumchlorid (und 300 Gewth. Kalk) 96 Gewth. CS_2 und lässt das Ganze bei 30° so setzen sich bloß Krystalle ab von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$. Krystalle sind weniger gefärbt, wie das mit Alkohol bereiteten der Fall ist, und noch von 85 p.C., woraus als sehr wahrseheinlich $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ farblos ist, was dann abgedampft werden soll.

Sulfocarbaminsäure. Wird zu einer Lösung von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ allmählich CS_2 gesetzt, so setzen sich bisweilen farblose nadelartige Krystalle nachdem sich die Auflösung vorher geklärt hat. Dieses Absetzen von Krystallen statt, wenn die Auflösung ein wenig abgekühlt (bis ungefähr 10°). Der Zweck des Absetzens, welche beim Krystallisiren frei wird. Der krystallinische Körper zwischen Krystallen möglichst abgepresst, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether reagirt sauer. Die Reaction, welche hier stattfindet ist



Der Körper ist wenig stabil. Aufgelöst in Wasser, so setzt sich aus der Auflösung allmählich $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ frei (bei 50—60°). Bei Erhitzung der alkoholischen Lösung wird bald CS_2 (unauflöslich in Alkohol). Die Reaction ist



Bei Erhitzung der wässerigen Auflösung findet das nämliche statt, und beim Eindampfen bildet sich viel $\text{CNS, NH}_4 = \text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2 - \text{H}_2\text{S}$.

Debus*) spricht von einem flüssigen Körper, der sich bildet beim Behandeln einer Auflösung von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ mit Salzsäure, was auch der Fall sein kann. Aber diese Flüssigkeit wird bei Abkühlung fest, um bei gewöhnlicher Temperatur fest zu bleiben, bei Blutwärme zu schmelzen und zerfällt zu werden.

Die Untersuchungen über CH_3NS_2 wurden theilweise mit Herrn H. Wefers Bettink unternommen.

Sulfocarbaminsäures Ammonium und Aceton. Schon früher**) wurde das sulfocarbamin saure Acetonin beschrieben. Später kenne ich es kennen als Acetonin-Salzen. Beim ausgezeichnet für die Bereitung von Filtriren, Filtriren, Durchleiten von H_2S durch das Filtrat, Eindampfen, Behandeln des Zurückbleibenden mit Alkohol und Stehenlassen dieser Auflösung unter einem Exsiccum, können sich sehr voluminöse Krystalle absetzen. Das schwefelsaure und phosphorsäure krystallisirt weniger leicht. Wir sind augenblicklich mit einer ausführlichen Untersuchung der Salze.

Beim Eindampfen der wässerigen Auflösung von sulfocarbaminsäurem Acetonin entsteht kein rhodanwasserstoffonin, oder diess wird jedenfalls zersetzt und bleibt zurück. Auch essigsäures Acetonin ist wenig löslich. Auch wird beim Eindampfen der wässerigen Auflösung

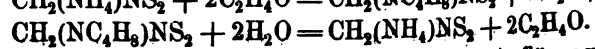
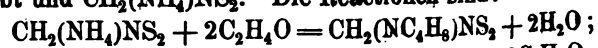
von sulfocarbaminsäurem Di-äthyliden. Ich theilte früher†) mit, dass es sich verbindet mit $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ zu Carbo-

Chem. u. Pharm. 73, 27.

Handige Aanteekeningen Deel I. Aflvering 4, p. 215; für Chemie von Beilstein, Fittig und Hübner. Elfter

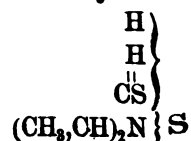
„Chemie“ steht „unauflöslich in Wasser“, statt

thialdin, welches beim Erhitzen mit Wasser wieder C_2H_4O giebt und $CH_2(NH_4)NS_2$. Die Reactionen sind:



Beim Schütteln einer rohen alkoholischen Auflösung von Aethylaldehyd (erhalten beim Destilliren von Alkohol mit Brannstein und Schwefelsäure, und Destilliren über $CaCl_2$) mit $CH_2(NH_4)NS_2$ bildet sich Carbothialdin sehr leicht; auch giebt eine wässrige Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ und C_2H_4O Carbothialdin. Beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aethylaldehyd mit $(NH_4)_2S, CS_2$ wird dieses Salz anfänglich aufgelöst und bald setzt sich Carbothialdin ab. $(NH_4)_2S, CS_2$ geht hier über in $CH_2(NH_4)NS_2$; $(NH_4)_2S, CS_2 - H_2S = CH_2(NH_4)NS_2$. Beim Präcipitiren der alkoholischen Auflösung von Carbothialdin mit $HgCl_2$, Filtriren, Präcipitiren des Filtrats mit H_2S , Filtriren und Eindampfen bleibt $CINH_4$ zurück. Immer wird bei der Zersetzung des Carbothialdin C_2H_4O regenerirt und man muss demnach annehmen, dass Carbothialdin = $CH_2(NC_4H_9)NS_2$ ist.

Sulfocarbaminsaures Di-äthyliden :

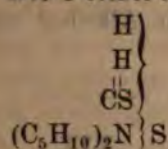


Das Salz ist auflöslich in Salzsäure, beim Stehen setzt sich ein farbloser Körper ab (schon Liebig und Redtenbacher*). Dasselbe fand ich auch mit Schwefelsäure, nicht mit Essigsäure. Die Salzsäure-Auflösung wird präcipitirt mit $PtCl_2$; das gelbliche Präcipitat ist jedoch zur Analyse wenig stabil.

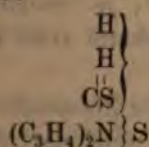
Sulfocarbaminsaures Di-äthyliden. Zur Bereitung dieses Salzes wird Valeral in Alkohol aufgelöst, geschüttelt mit $CH(NH_4)NS_2$, die Auflösung filtrirt und in Wasser gegossen. Es bildet sich ein farbloses voluminöses Präcipitat, das in Wasser ausgewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet eine glänzende krystallisirte Masse bildet.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 143.

geht beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 die Rhodanreaction, wie ich
 auch für Carbothialdin. Die Formel ist:

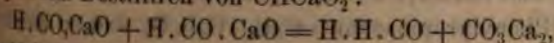


Sulfocarbaminsäures Di-allyliden. Bei Einwirkung einer
 wässrigen Auflösung von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ auf das rohe Destillat
 von Glycerin und doppelt-schwefelsaurem Kalium, findet eine
 energische Reaction statt, wobei viel Acrolein auftritt,
 dessen Abkühlung nöthig ist, um eine Zersetzung des gebil-
 deten Körpers zu verhindern. Der sich bildende Körper
 ist farblos, getrocknet scheinbar amorph, unauflöslich in
 Wasser und Alkohol; giebt beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 die
 Rhodanreaction. Formel:



Dieser Körper wurde gewonnen in Gemeinschaft mit
 Herrn H. Wefers Bettink.

Es würde interessant sein, die Einwirkung des neuen Rea-
 gens auf Aldehyden, nämlich von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$, auf das Meth-
 aldehyd von Hofmann zu studiren, was wir gelegentlich zu
 thun hoffen. Vielleicht bildet sich auch ein wenig Meth-
 aldehyd beim Destilliren von CHCaO_2 :



Methylaldehyd, das ist wahrscheinlich zugleich Aldehyd und
 Aceton von Methylalkohol.

Es ist nicht unmöglich, dass carbaminsaures Ammonium
 auf Aldehyde (und Acetone), wie $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NS}_2$ einwirkt,
 welche Untersuchung wir uns vorbehalten. Was die Bereitung
 dieses Salzes betrifft, theilen wir vorläufig mit, dass man
 beim Durchleiten von NH_3 -gas und später von CO_2 durch
 absoluten Alkohol ein Salz bekommt, das in wässriger Auf-
 lösung durch CIBa gar nicht getrübt wird, was im Streit zu
 sein scheint mit der Angabe von Muspratt, der es für eine

Verbindung von $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ und kohlensaurem Ammoniak hält. Statt Alkohol lässt sich dann auch Aceton anwenden, das eben so wenig wie Alkohol an $\text{CH}_2(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ abzugeben scheint.

XIX.

Derivate der Zimmtsäure.

Zwei isomere Bromzimmtsäuren.

Ausgehend von der bekannten Anschauung, wonach die aromatischen Säuren aus dem Benzol-Eintritt carbonylhaltiger Seitenketten sich ableiten, hat C. Glaser die Zimmtsäure darauf untersucht, ob die Wirkung von Halogenen aus ihr zweierlei Art von Verbindungen darstellbar seien, je nachdem die Halogen-Substitution am Kern oder in der Seitenkette statt findet (Ann. Pharm. 143, 325).

Der Vf. betrachtet die Zimmtsäure als ein Benzol, in welchem 1 At. H durch einen Säurerest ersetzt ist: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$. An der Spaltung der Zimmtsäure durch KMnO_4 schließt Benzoëssäure (Phenylameisensäure) und Acrylsäure durch dasselbe Mittel sich in Essigsäure zerlegt.

Die Zimmtsäure verbindet sich mit H_2 und mit Br_2 , durch ersteres entsteht die Säure (Phenylpropionsäure) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, der Vf. sein Studium über die Art der Substitution der Seitenkette bewerkstelligen. Am geeignetsten Versuche zeigte sich das Brom. Am geeignetsten verschiedenen Umständen Anlass zur Bildung gebromten Säuren, oder es giebt gar keine Bildung, und führt die Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure über.

Die beiden isomeren Monobromzimmtsäuren entstehen auf folgende Weise: man breitet trockne gelbe Zimmtsäure auf einem Teller aus, stellt daneben

man und deckt das Ganze mit einer Glasglocke zu. Nach länger Zeit, wenn alles Brom absorbirt ist, löst man die entstandene Phenylbrompropionsäure (gebromte Hydrozimmtsäure) in wenig kochendem Alkohol, setzt weingeistige Kalilauge in geringem Ueberschuss zu, giesst nach einigen Minuten viel kaltes Wasser und verdampft nach vorheriger Neutralisation mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne. Die salzmasse wird in Wasser gelöst, von etwas Harz filtrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis Oeltröpfchen anfangen sich zu bilden. Die hierbei anfallende krystallinische Masse, welche wesentlich aus α Monobromzimmtsäure besteht, wird auf das Filter gebracht und das Filtrat von Neuem Salzsäure gesetzt, so lange noch Oel bald erstarrende Tropfen sich abscheiden. Diese bestehen aus einem Gemenge der vorigen Säure mit der folgenden. Das Filtrat abfiltrirt giebt endlich bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure fast reine β Monobromzimmtsäure. Das intermedie Gemenge kann auf dieselbe Art durch erneute fractionirte Fällung geschieden werden.

Die α Monobromzimmtsäure (α Phenylmonobromacrylsäure) unterscheidet man von der β -Säure durch Binden an Ammoniak, wenn sie ein schwer lösliches Salz giebt, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in glänzenden Nadeln, ebenso aus alkoholischem Aether, löst sich überaus leicht in Alkohol, viel weniger in alkoholischem Aether. Sie schmilzt bei $130 - 131^\circ$ und destillirt zum Theil unzersetzt. Zusammensetzung $C_8H_7BrO_2$.

Ihr Kalisalz krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Das Ammoniaksalz bildet platte Nadeln in baumartiger Gestalt, löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, wenig in kaltem.

Das Barytsalz scheidet sich in dünnen Blättchen aus, die schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol sich lösen. Es ist wasserfrei.

Das Zinksalz, ebenfalls Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich löslich.

Das Cadmiumsalz grosse platte glänzende Nadeln.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr dünnen Blättchen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6BrAgO_2$, erhält man aus kochendem Wasser in glänzenden Blättchen, die am Licht sich etwas bräunen und mit Wasser bei 150° in freie Säure und ein basisches Salz zerfallen, ohne Bromsilber zu geben.

Mit Brom verbindet sich die α Bromzimmtsäure zu vierseitigen Nadeln, die bei 132° schmelzen und sich mit kochendem Wasser zersetzen.

Durch Natriumamalgam geht die α Bromzimmtsäure in Hydrozimmtsäure über.

Die β Monobromzimmtsäure (β Phenylmonobromacrylsäure) scheidet sich aus siedendem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in sechsseitigen Blättern ab, aus Aether in dicken Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmelzpunkt 120° . Stärker erhitzt destillirt sie und verwandelt sich dabei in die α -Säure; dasselbe geschieht beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und in Wasser bei 150° . Zusammensetzung $C_9H_7BrO_2$.

Ihre Salze sind ganz verschieden von denen der α -Säure.

Das *Kalialsalz* giebt im Vacuo feine zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* ist ebenfalls zerfliesslich.

Das *Barytsalz* bildet zerfliessliche Nadeln.

Das *Bleisalz* ist ein unlöslicher käseartiger Niederschlag, der unter Wasser schmilzt.

Das *Silbersalz* ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, der weisse käsige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen in kugelige krystallinische Warzen, dies geschieht beim Kochen zersetzen. In Wasser auf 170° erhitzt, zerlegt es sich in AgBr, ein Oel C und α -Säure.

Mit Brom bildet sie eine neue Säure, die bei $45-48^\circ$ schmilzt und mit kochendem Wasser sich zerlegt — Durch Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure über.

Die Thatsache, dass aus einer Säure durch Verlust eines Theils ihrer Elemente zwei neue isomere entstehen, erinnert an das Zerfallen der Aepfelsäure in Fumar- und Maleinsäure.

Brom und deckt das Ganze mit einer Glasglocke zu. Nach einiger Zeit, wenn alles Brom absorbiert ist, löst man die entstandene Phenylbibrompropionsäure (gebromte Hydrozimmtsäure) in wenig kochendem Alkohol, setzt weingeistige Kalilösung in geringem Ueberschuss zu, giesst nach einigen Minuten in viel kaltes Wasser und verdampft nach vorheriger Neutralisation mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne. Die gelbe Salzmasse wird in Wasser gelöst, von etwas Harz abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis Oeltröpfchen anfangen sich zu bilden. Die hierbei ausfallende krystallinische Masse, welche wesentlich aus α Monobromzimmtsäure besteht, wird auf das Filter gebracht und zum Filtrat von Neuem Salzsäure gesetzt, so lange noch ölige bald erstarrende Tropfen sich abscheiden. Diese bestehen aus einem Gemenge der vorigen Säure mit der folgenden. Das von ihnen Abfiltrirte giebt endlich bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure fast reine β Monobromzimmtsäure. Das intermediäre Gemenge kann auf dieselbe Art durch erneute fractionirte Fällung geschieden werden.

Die α Monobromzimmtsäure (α Phenylmonobromacrylsäure) reinigt man von der β -Säure durch Binden an Ammoniak, womit sie ein schwer lösliches Salz giebt, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in langen glänzenden Nadeln, ebenso aus alkoholischem Aether, löst sich überaus leicht in Alkohol, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Sie schmilzt bei $130 - 131^\circ$ und destillirt zum Theil unzersetzt. Zusammensetzung $C_8H_7BrO_2$.

Ihr Kalisalz krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Das Ammoniumsalkalz bildet platte Nadeln in baumartiger Verästelung, löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, wenig in kaltem.

Das Barytsalz scheidet sich in dünnen Blättchen aus, die schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol sich lösen. Es ist wasserfrei.

Das Zinksalz, ebenfalls Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich löslich.

Das Cadmiumsalz grosse platte glänzende Nadeln.

Die obenerwähnte Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure erfolgt sogleich, wenn erstere schmelzend bei 160° mit 1 Molekül Bromgas behandelt wird.

XX.

Notizen.

1) Ketone aus den $C_nH_{2n+1}Br$.

Die schon früher beobachteten Thatsachen, dass Monobrom- und Monochlorpropylen sich Aceton bilden kann, hat E. Linnemann genauer erforscht und weiter ver- (Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 347).

Wenn Monobromäthylen mit essigsaurem Quecksilberoxyd, Wasser und Eisessig erhitzt wird, so bildet sich an- etwas Aldehyd, nach vollendeter Einwirkung ist aber Essigsäure vorhanden neben freiem Quecksilber und Quecksilberoxydsalz. Die Essigsäure betrug mehr als die urs- lich angewendete, war demnach aus dem Aldehyd ent- augenscheinlich durch die Zwischensstufe des Aldehyd- wasser.

Wenn Monobrompropylen ebenso behandelt wird, man neben basischem Bromquecksilber, freies Quecksilber und Oxyd-Acetat ein wenig Aceton, kein freies Quecksilber. Das Aceton hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen, seine Ausbeute betrug 7 p.C. vom angewendeten Brompropylen, während die Rechnung 47,3 p.C. verlangte. Der Theil des Brompropylens wurde in Essigsäure verwandelt, wie directe Bestimmungen ergaben.

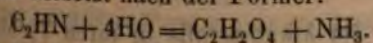
Das Monobromamylen, dessen Siedepunkt $+19^{\circ}C$ und spec. Gew. = 1,22 bei $+19^{\circ}C$ waren, gab bei Behandlung neben freiem Quecksilber und Quecksilbersalzen eine braune Flüssigkeit, aus der Destillation eine farblose leichte, auf Wasser schwimmende Verbindung abscheiden liess. Diese hatte die Zusammensetzung des Propions $C_5H_{10}O$ und verband sich mit Kaliumbisulfit. Die Ausbeute daran betrug 6 p.C. vom angewendeten Bromamylen.

ammylen. — Die Frage, was bei der augenscheinlich gleichzeitig durch Zerlegung des Quecksilberoxyds bewirkten Oxydation für eine Säure sich gebildet haben möge, beantwortet der Vf. dahin, dass wesentlich nur Essigsäure aufzuweisen war, wiewohl aus dem Bodensatz der Quecksilbersalze eine etwas kohlenstoffreichere Fettsäure in der Gestalt von Übersalz gewonnen wurde, aber nur spurenweis.

Die mitgetheilten Versuche lehren also, dass aus den einfach gebromten Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} auch Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt gewinnen lassen, jedoch nur in geringer Menge, dass dabei eine partielle Oxydation durch das reducirbare Quecksilberoxyd eintritt und die dabei entstehende Säure für die niedrigeren Glieder (Methylen, Amylen, Propylen) wesentlich Essigsäure ist. Man kann demnach die in Rede stehenden gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromüre der betreffenden Ketone betrachten.

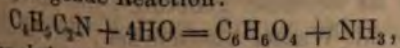
2) Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Zinkäthyl

gibt H. Gal folgende Notiz (Compt. rend. t. 66, p. 48). Die Blausäure wird bei der Einwirkung von Kali in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt nach der Formel:

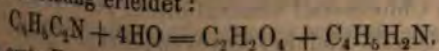


Es lässt sich jedoch nach dieser Reaction nicht angeben, zu welchem Product der Wasserstoff der Blausäure übergegangen ist. Würde man dagegen ein Substitutionsproduct der Blausäure in dem der Wasserstoff durch ein Alkoholradical, etwa C_4H_9 , ersetzt ist, derselben Reaction unterwerfen, so müsste sich diese Frage lösen.

So giebt z. B. das bei 98° siedende Cyanäthyl unter den obigen Bedingungen, wie Dumas, Malagutti und Leblanc gezeigt haben, folgende Reaction:



während das bei 81° siedende Cyanäthyl nach Hofmann folgende Zersetzung erleidet:



Die erste Formel zeigt, dass C_4H_9 die Stelle von einem Äquivalent H in der Ameisensäure vertritt und dass demnach

Die obenerwähnte Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure erfolgt sogleich, wenn erstere schmelzend 160° mit 1 Molekül Bromgas behandelt wird.

XX.

Notizen.

1) Ketone aus den $C_nH_{2n+1}Br$.

Die schon früher beobachteten Thatsachen, dass Monobrom- und Monochlorpropylen sich Aceton bilden, hat E. Linnemann genauer erforscht und weiter (Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 347).

Wenn Monobromäthylen mit essigsäurem Oxyd, Wasser und Eisessig erhitzt wird, so bildet sich etwas Aldehyd, nach vollendeter Einwirkung Essigsäure vorhanden neben freiem Quecksilbersoxydsalz. Die Essigsäure betrug mehr als die angewendete, war demnach aus dem Aceton augenscheinlich durch die Zwischenstufe des Acetons entstanden.

Wenn Monobrompropylen ebenso behandelt wird, man neben basischem Bromquecksilber, Oxyd-Acetat ein wenig Aceton, kein Essigsäure. Das Aceton hatte alle Eigenschaften seiner Ausbeute betrug 7 p.C. vom angewendeten, während die Rechnung 47,3 p.C. Theil des Brompropylens wurde in Essigsäure wie directe Bestimmungen ergaben.

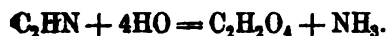
Das Monobromäthylen, dessen Siedepunkt 36° C. und spec. Gew. = 1,22 bei + 19° C. waren, wurde bei Behandlung neben freiem Quecksilber und silbersalzen eine braune Flüssigkeit, aus der bei Destillation eine farblose leichte, auf Wasser schwer lösliche Verbindung abscheiden liess. Diese Verbindung kochte zwischen 90°—100°, hatte die Eigenschaften des Propions C_3H_7O und verband sich mit Natriumbisulfit. Die Ausbeute daran betrug 6 p.C. v.

Bromamylen. — Die Frage, was bei der augenscheinlich gleichzeitig durch Zerlegung des Quecksilberoxyds bewirkten Oxydation für eine Säure sich gebildet haben möge, beantwortet der Vf. dahin, dass wesentlich nur Essigsäure aufzufinden war, wiewohl aus dem Bodensatz der Quecksilbersalze eine etwas kohlenstoffreichere Fettsäure in der Gestalt von Silbersalz gewonnen wurde, aber nur spurenweis.

Die mitgetheilten Versuche lehren also, dass aus den einfach gebromten Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} sich Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt gewinnen lassen, jedoch nur in geringer Menge, dass dabei eine partielle Oxydation durch das reducirbare Quecksilberoxyd eintritt und die dabei entstehende Säure für die niedrigeren Glieder (Aethylen, Amylen, Propylen) wesentlich Essigsäure ist. Man kann demnach die in Rede stehenden gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromüre der betreffenden Ketone betrachten.

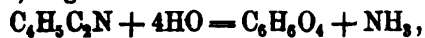
2) Ueber die Einwirkung des Chlorcyaus auf Zinkäthyl

gibt H. Gal folgende Notiz (Compt. rend. t. 66, p. 48). Die Blausäure wird bei der Einwirkung von Kali in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt nach der Formel:

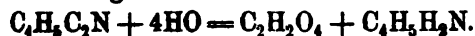


Es lässt sich jedoch nach dieser Reaction nicht angeben, in welches Product der Wasserstoff der Blausäure übergegangen ist. Würde man dagegen ein Substitutionsproduct der Blausäure in dem der Wasserstoff durch ein Alkoholradical, etwa C_4H_5 , ersetzt ist, derselben Reaction unterwerfen, so müsste sich diese Frage lösen.

So gibt z. B. das bei 98° siedende Cyanäthyl unter den obigen Bedingungen, wie Dumas, Malagutti und Leblanc gezeigt haben, folgende Reaction:

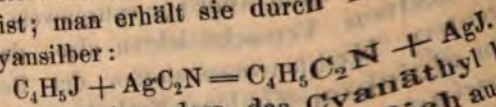


während das bei 81° siedende Cyanäthyl nach Hofmann folgende Zersetzung erleidet:



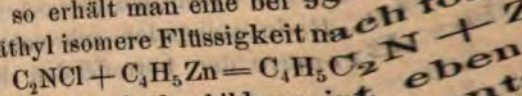
Die erste Formel zeigt, dass C_4H_5 die Stelle von einem Äquivalent H in der Ameisensäure vertritt und dass demnach

bei der Zersetzung der Blausäure der Wasserstoff derselben in die Ameisensäure übergeht. Die zweite Formel zeigt Gegentheil und scheint zu beweisen, dass der Wasserstoff der Blausäure sich im Ammoniak wiederfinde. Die Darstellung der beiden isomeren Aethylverbindungen lehrt, dass die letztere nur als wirkliches Derivat der Blausäure betrachtet ist; man erhält sie durch Einwirkung von Aethyl auf Cyansilber:



Die Formel zeigt, dass das Cyanäthyl bei Substitution des Ag durch C_4H_5 und folglich auch der stoffe der Blausäure entsteht.

Lässt man dagegen gasförmiges Chlorecyan einwirken, so erhält man eine bei 98° siedende, alten Cyanäthyl isomere Flüssigkeit nach folgender Reaction:



Diese Art der Aetherbildung ist eben die durch Reaction von Jodäthyl auf das entsprechende Salz. Die Constitution der Blausäure ist also nicht entschieden, und es lässt sich nicht entscheiden, ob die Aethern der Blausäure homolog ist, welche

3) Bestimmung der Alkalimetalle in ihren organischen Säuren.

Von

Dr. H. Kämmerer.

(A. d. Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. Wiss. 1868, 1.)

Bei Bestimmung der Alkalien in organischen Salzen durch Erhitzen im Platintiegel scheitert die Verbrennung der Kohle an der Flüchtigkeit der kohlensauren Salze bei der dazu erforderlichen Temperatur. Man ist deshalb genöthigt, die verbrannte Masse mit Wasser auszuziehen, die ungelösten Salze zu filtriren, und dieses Filtrat die Salzsäure in Chlormetall überzuführen. Jede Probe ist eine Quelle kleiner, unvermeidlicher Fehler in diesem Falle addiren, und im Durchschnitt von 0,1—0,2 p.C. Alkalimetall zur Folge haben.

Bei der directen Behandlung des durch Glühen erhaltenen Gemenges mit Schwefelsäure wird zwar die Kohle vollständig verbrannt, man erleidet dagegen leicht einen kleinen Verlust durch Spritzen, und die Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure gehört zu den lästigsten Operationen.

Man war mehrfach bemüht, durch Zuführung flüchtiger, leicht Sauerstoff abgebender Substanzen zu der kohligen Masse eine vollständige Verbrennung der Kohle zu erzielen, und das Lösen, Filtriren, Auswaschen, Ansäuern und Abdampfen zu ersparen. In der letzten Zeit noch wurde zu diesem Zwecke die Anwendung des Quecksilberoxyds empfohlen, die aber, ganz abgesehen von der mühsamen Darstellung von ganz reinem, ohne Rückstand verdampfenden Quecksilberoxyde, schon darum keine befriedigenden Resultate zu liefern vermag, weil diese Verbindung zu ihrer Verjagung eine so hohe Temperatur erfordert, dass sich geringe Mengen des Kohlensäurealkalis mit den Quecksilberdämpfen verflüchtigen, und die Kohle sich bei dieser Temperatur auch ohne die Anwendung dieses Oxydationsmittels vollkommen verbrennen lässt.

In Rose's Lehrbuch wird empfohlen, die kohlige Masse wiederholt vorsichtig mit sehr kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums zu behandeln, wodurch die Kohle leicht vollständig und bei niedriger Temperatur verbrennt, das Alkali aber in ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem wohl auch freiem Alkali verwandelt wird, das sich durch Behandlung mit Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium in eine wägbare Form bringen lässt.

Diese Methode wird durch die Eigenschaft des entstehenden Gemenges von salpetersaurem, salpetrigsaurem und freiem Alkali, das Platin sehr stark anzugreifen, geradezu unmöglich gemacht.

Man kann aber durch Umkehrung dieser Methode sehr leicht die Alkalimetalle ohne weitere Operationen in eine wägbare Form bringen, wenn man wie gewöhnlich die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, und nach dem Erkalten einige Krystalle reinen schwefelsauren Ammoniums in den Tiegel zu der kohligen Masse bringt, diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammenspült, und nun durch

Erhitzen des Oehres des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende kohlensaure Ammonium, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige schwefelsaure Ammonium verjagt. Sehr häufig wird durch den Ueberschuss des schwefelsauren Ammoniums, das sich beim Verflüchtigen zersetzt, schon alle Kohle oxydirt; sollte diess nicht der Fall sein, so wird nun die Masse mit kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums behandelt. In der Atmosphäre von Stickoxydgas, die durch die Zerlegung dieses Salzes hergestellt wird, verbrennt die Kohle überaus leicht, ohne dass es auf das schwefelsaure Alkali einwirkt, das nach dem Glühen unmittelbar gewogen werden kann.

Alle diese Operationen können ohne erheblichen Zeitaufwand von Seite des Experimentirenden ausgeführt werden. Salpetersaures und schwefelsaures Ammonium stellt man sich vortheilhaft selbst aus reinen Materialien dar. Das erstgenannte Salz kann auch mit dem grössten Vortheile zu Blei- und Kupferbestimmungen in organischen Verbindungen angewandt werden.

Als Belege für die höchst befriedigenden Resultate, welche diese einfache Methode zu liefern vermag, theile ich die Resultate mit, welche ich bei der Analyse von krystallisiertem citronensauren Natrium erhielt, das durch Pressen zwischen Fliesspapier lufttrocken erhalten war.

0,4475 Grm. Substanz gaben bei 200° 0,1240 Grm. H_2O ab und hinterliessen 0,2673 Grm. Na_2SO_4 .

	Ber. für	
	$Na_3(C_6H_5O_7) + 5\frac{1}{2}H_2O$	Gef.
p.C. H_2O	27,73	27,71
p.C. Na	19,32	19,35

Als weitere Belege mögen die in der nachstehenden Notiz mitgetheilten Analysen von saurem äpfelsauren Kalium dienen.

4) Ueber saures äpfelsaures Kalium.

Theilt man eine Lösung von Aepfelsäure in zwei gleiche Theile, neutralisirt die eine mit kohlensaurem Kalium, und fügt die andere hinzu, und dampft auf dem Wasserbade ein,

erhält man Kaliummalat in luftbeständigen Krystallen, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande nach dem Tressen zwischen Fliesspapier durch die Formel $2\text{Ka}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird, wie aus den nachfolgenden Bestimmungen hervorgeht.

- 1) 0,4127 Grm. Substanz gaben 0,1771 Grm. Ka_2SO_4 = 19,27 p.C. Ka.
- 2) 0,2487 Grm. Substanz gaben 0,1069 Grm. Ka_2SO_4 = 19,30 p.C. Ka.
- 3) 0,4092 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,0648 Grm. = 15,84 p.C. H_2O und gaben 0,1755 Grm. Ka_2SO_4 = 19,25 p.C. Ka.

Die Formel $2\text{Ka}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5) + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt			Gef.		
			I.	II.	III.
Ka_2	78,4	19,24	19,27	19,30	19,25
C_8	96	23,57	—	—	—
H_{10}	10	2,46	—	—	—
O_{10}	160	39,27	—	—	—
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	63	15,46	—	—	15,84
	407,4	100,00			

Erhitzt man dieses Salz über 170° , so wird es unter schwacher Bräunung zersetzt. Bei 100° erleidet es keinen bemerkenswerthen Gewichtsverlust.

Sodann hielt Herr Dr. Kämmerer noch einen Vortrag über einige citronensaure Salze, und zeigte zwei neue krystallisierte Combinationen von citronensaurem Baryum vor, deren Zusammensetzung durch die Formeln $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird. Ferner theilte er eine neue Entstehungsweise des 4 basisch citronsauren Salzes mit, und wies nach, dass die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel $2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entspreche. Herr Dr. Kämmerer wird seine Beobachtungen über diese und andere Salze der Citronensäure demnächst ausführlich theilen.

5) Ein Alkaloid als Product der Alkoholgährung.

Herr Dr. Johann Oser weist in einer der Wien. Akad. vorgelegten Abhandlung nach, dass in den Gährungsproducten von reinem Rohrzucker mit reiner ausgewaschener Presshefe ein Alkaloid enthalten sei, für welches derselbe vorläufig die, mit den Analysen genügend übereinstimmende Formel $C_{13}H_{20}N_4$ aufstellt. Die chlorwasserstoffsäure Verbindung dieser Ammoniakbasis stellt sich, unter der Luftpumpe getrocknet, als eine weisse blättrige Masse dar, die sehr hygroscopisch ist, sich an der Luft schnell bräunt und einen anfangs brennenden, hinterher stark bitteren Geschmack besitzt.

Da diese Substanz nach einem angestellten Versuche der Hefe nicht schon fertig gebildet enthalten ist, muss sich bei dem Process der alkoholischen Gährung aus stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Hefe entwickeln und also in allen Flüssigkeiten, welche die Alkoholgährung durchgemacht haben, also im Wein, im Bier, in der Branntweinsmaische, vorfinden.

Dr. Oser behält sich die weiteren Untersuchungen diesen Gegenstand vor. Die Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter ausgeführt.

(Anz. d. Wien. Akad.)

6) Zusätze und Berichtigungen.

1) Im Register Bd. 102 fehlt der Artikel:

Baumhauer, Heinrich. Vorläufige Notiz über die Lichtentwicklung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums, 102, 123. (Uebersetzen unter Baumhauer, E. H. v. Carstanjen). Ueber Lichtentwicklung bei der langsamen ständigen Oxydation verschiedener Stoffe, 102, 361.

2) In der Abhandlung des Herrn. Dr. Carstanjen über Thallium, 102, 129, ist p. 129 hinzuzufügen, dass die einfache Methode zur Darstellung des kohlensauren Thalliums bereits von Herrn Gustav Streit dies. Journ. 100, 191 und beschrieben worden ist.

L

sein oder Legumin.

tthausen.

id. 103, p. 85.)

n, Wicken, Saubohnen, Linsen
Casein oder Legumin.

1, aus irgend einem dieser
n, die die Zusammensetzung
urs bei Legumin aus Erbsen
allen von mir dargestellten
man die Resultate der Ana-
freie Substanz, einen höheren
n an N.

en.

erbsen.

lie wässerige Auflösung der-
reagiren neutral. Die Lö-
ur, bei etwa 4—5° C. dar-
ine saure Reaction.

bewirkte Niederschlag ist
lässt sich aber in Papier-
bei etwa eintägiger Ruhe
was zusammen, so dass ein
it abgehoben werden kann.
t anfänglich ziemlich gut,
sehr langsam; um etwas
müssen daher die Filter

trirter Lösung dargestellte
weiss, etwas zusammen-
sen mehligen Pulver zer-

stanz :

1) aus filtrirter wässeriger Lösung.

- 1) 0,238 Grm. gaben 0,4395 $\text{C}\Theta_2$ und 0,151 $\text{H}_2\Theta$ = 0,1199 C und 0,01577 H .
- 2) 0,326 Grm. gaben 0,823 Platin-Salmiak = 0,0516 N .
- 3) 0,975 Grm. gaben 0,042 $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ = 0,0268 PO_5 .
- 4) 0,636 Grm. gaben 0,021 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

- 5) 0,1995 Grm. gaben 0,365 $\text{C}\Theta_2$ und 0,130 $\text{H}_2\Theta$ = 0,0996 C und 0,0144 H .
- 6) 0,213 Grm. gaben durch Titriren 0,0347 N .
- 7) 0,879 Grm. gaben 0,0245 BaS = 0,0033 S .
- 8) 0,861 Grm. gaben 0,029 2MgPO_5 = 0,0185 PO_5 .
- 9) 0,5925 Grm. gaben 0,0125 Asche.

Für die Zusammensetzung herechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel	Ber. auf aschefreie Substanz
C . .	50,37	—	—	—	50,00	—	—	—	—	50,18	51,57
H . .	7,05	—	—	—	7,21	—	—	—	—	7,13	7,32
N . .	—	15,83	—	—	—	16,28	—	—	—	16,05	16,50
Θ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,22
S . .	—	—	—	—	—	—	0,37	—	—	0,37	0,39
Asche .	—	—	—	3,30	—	—	—	—	2,10	2,70	—
mit PO_5	—	—	2,75	—	—	—	—	2,15	—	(2,45)	—

2) Aus nicht filtrirter Lösung.

- 1) 0,2045 Grm. gaben 0,379 $\text{C}\Theta_2$ und 0,1235 $\text{H}_2\Theta$ = 0,1033 C und 0,0137 H .
- 2) 0,253 Grm. gaben 0,659 Platin-Salmiak = 0,0413 N .
- 3) 0,998 Grm. gaben 0,0285 BaS = 0,0038 S .
- 4) 0,518 Grm. gaben 0,010 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

- 5) 0,1995 Grm. gaben 0,368 $\text{C}\Theta_2$ und 0,1265 $\text{H}_2\Theta$ = 0,1004 C und 0,0140 H .
- 6) 0,332 Grm. gaben durch Titriren 0,0521 N .
- 7) 0,838 Grm. gaben 0,029 Mg-Salz = 0,0185 PO_5 .

Die Berechnung ergiebt hieraus:

5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf asche und PO ₅ -freie Substanz
50,30	—	—	50,42	51,55 p.C.
7,05	—	—	6,88	7,03 "
—	15,69	—	16,00	16,36 "
—	—	—	—	24,66 "
—	—	—	0,39	0,40 "
—	—	—	1,93	— "
—	—	2,21	(2,21)	— "

ng gefällte Substanz löste sich
vollständig auf; nach etwa
n der Kälte wurde die Lösung
4 Tagen die noch *nicht* völlig
er abgenommen, dann filtrirt
Masse gab mit Kali-Wasser
Auflösung. (Die Zusammen-
nten.)

Präparat zu erlangen, kochte
le mit grösseren Portionen
ast nur Fettkörper aufgelöst
rnach mit kalihaltigem Was-
ng und fällte mit Essigsäure.
Trocknen eine etwas volumi-
ron völlig weisser Farbe.

letzteren beiden Präparate
ysen folgende:

aus dieser Lösung gefällt.

ausgekocht, dann mit kali-
ie Lösung gefällt.

Auf asche- und PO ₅ -freie Substanz ber.	
3.	4.
51,87	51,20
6,96	6,96
16,80	16,83
23,02	25,01
0,45	—

Die Präparate 3 und 4 sind ohne Zweifel von grösserer Reinheit als die unter 1 und 2.

Endlich versuchte ich durch Behandlung der Fällung aus nicht filtrirter Lösung mit Essigsäure (verdünnt mit 4 Th. Wasser), durch die, wenn man einige Zeit kocht oder im Wasserbade erhitzt, ein beträchtlicher Theil davon gelöst wird, ein Präparat von grösserer Reinheit zu erhalten. Verdünnt man die Abkochung mit viel Wasser und lässt sie dann 5—6 Tage in der Kälte stehen, so klärt sie sich so weit, dass man eine ziemlich klare Lösung vom Bodensatz abheben kann; Kali oder Ammon bis zur noch schwach sauren Reaction hinzugesetzt geben in dieser eine käsige-flockige voluminöse Substanz, die leicht filtrirt und ausgewaschen werden kann. Dieselbe erscheint nach dem Trocknen der Substanzen 3 und 4 sehr ähnlich. Eine Bestimmung des Stickstoffs gab 17,17 p.C. N; (0,272 Grm. gaben 0,745 Platin-Salmiak = 0,0467 N.) Ich habe bis jetzt nicht weiter untersucht, ob bei dieser Behandlung eine Zersetzung erfolgt oder nicht; der in Essigsäure nicht gelöste Theil der angewandten Substanz löste sich in Kali grösstentheils wieder auf.

In Bezug auf die Ausbeute bemerke ich, dass aus klar filtrirter wässriger Lösung von 200 Grm. Erbsenschrot 10,1 Grm., aus nichtfiltrirter Lösung von 478 Grm. 39,7 Grm. lufttrockner Substanz erhalten wurden, resp. 5 und 8,3 p.C. Beim Filtriren der Lösung von 200 Grm. blieb ein bedeutender Rest an Flüssigkeit, den ich, da die Filtration fast ganz aufhörte, wegwarf.

b) Grüne Felderbean.

Diese vielfach angebaute Erbsensorte hat eine grüngelbe Schale.

Das Pulver und die wässrige Lösung reagiren schwach sauer; das Extractionswasser wurde daher mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Lösung nach 20stündiger Einwirkung filtrirt.

Die erhaltene trockne Substanz bildete eine weisse, lockere, leicht zu weissem Mehl zerreibliche Masse.

hielt ich 17,9 Grm. Substanz,
klar wieder in Kali-Wasser

en 0,3715 CO_2 und 0,124 H_2O
H.

en 0,3945 CO_2 und 0,136 H_2O
H.

ben 0,610 Platin-Salmiak =

0,0255 $\text{BaO}, \text{SO}_3 = 0,00249 \text{ S.}$

0,039 $2\text{MgO}, \text{PO}_5 = 0,0249 \text{ PO}_5.$

n 0,026 Asche.

		Ber. auf asche- und PO_5 -freie	
5.	6.	Mittel	Substanz
—	—	49,56	51,40
—	—	6,85	7,10
—	—	16,27	16,87
—	—	—	24,28
—	—	0,34	0,35
—	3,58	3,58	—
3,10	—	(3,10)	—

trirter Lösung, das ich in
enthielt nach einer Bestim-
N.

derbaen.

Ostpreussen vielfach an-

chtet kaum merklich sauer.
erschöpft, wurden 14,6 Grm.
Mehl zerreiblicher Substanz
in Kaliwasser mit Zurück-
isser Flocken farblos auf.

05 CO_2 und 0,1375 H_2O =

- 2) 0,2155 Substanz gaben 0,387 €
0,1056 € und 0,0148 H.
3) 0,1834 Substanz gaben 0,332 €
0,0905 € und 0,0127 H.
4) 0,320 Substanz gaben 0,823 Plat
5) 0,805 Substanz gaben 0,020 Ba
6) 0,734 Substanz gaben 0,036 2M
7) 0,605 Substanz gaben 0,019 As

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.
€ . . .	49,14	49,00	49,34	—	—
H . . .	6,87	6,86	6,92	—	—
N . . .	—	—	—	16,12	—
Θ . . .	—	—	—	—	—
S . . .	—	—	—	—	0,32
Asche . .	—	—	—	—	—
mit PO ₅ .	—	—	—	—	—

d) Gelbe Gartenerde

Im Garten zu Waldau erbaut.

Reaction des angefeuchteten P

Lösung ziemlich stark sauer; das V
Kali bis zur bleibenden schwach al
mischt, die erhaltene Lösung filtrirt.

Die dargestellte Substanz, 11
Erbsenschrot, enthielt 16,34 p.C. N. (c
Sie wurde in Kali-Wasser gelöst, d
unlöslicher Substanz durch Decantir
durch Sättigung bis zur sauren Re
schlag mit folgenden Resultaten anal

- 1) 0,214 Grm. gaben 0,395 €Θ₂ u
€ und 0,0146 H.
2) 0,272 Grm. gaben 0,740 Platin
= 0,0464 N.
3) 0,284 Grm. gaben 0,761 Platin
4) 0,8625 Grm. gaben 0,0275 Ba
5) 0,660 Grm. gaben 0,017 2Mg
6) 0,619 Grm. gaben 0,0115 As

		Ber. auf asche- und PO_5 -freie	
5.	6.	Mittel	Substanz
—	—	50,34	51,28
—	—	6,80	6,92
—	—	16,91	17,22
—	—	—	24,13
—	—	0,44	0,45
—	1,85	1,85	—
1,65	—	(1,65)	—

gwerth, dass ich aus diesen
ewandtem Verfahren Legu-
e einige Stunden mit lau-
zerrieben und die nach Zu-
Haarsieb filtrirte Lösung
möglichst geklärt. Ich fällte
s den entstandenen Nieder-
s der abgehobenen Flüssig-
säure eine 2. Substanz. Der
der 2. 15,5 p.C. N (durch
mithin beide noch ziemlich

n.

Welcher Gegend die ange-
Königsberger Handlung
hatten eine dunkel asch-

gen, dass aus Linsen das
sei, wie aus Erbsen. Ich
; die wässrige Lösung ist
en; die Niederschläge aus
rten Flüssigkeit sind sehr

weise, lockere Substanz in
, so erhält man eine stark
er, wenn sie durch Stehen
dunkel aschgrauen Nieder-
mit absolutem Alkohol gut

entwässert, so bildet er nach dem Trocknen eine löse Substanz von dunkel aschgrauer Farbe; in noch wasserhaltigem Zustande trocknet er zu einer glasigen dunkelrothen dichten Masse ein.

Samen der Ernten von 1866 und 1867, gaben die gleichen Resultate.

Die durch Auflösen in Kali gereinigte Substanz wurde auf ihre Zusammensetzung untersucht.

- 1) 0,215 Grm. gaben 0,3995 $\Theta\Theta_2$ und 0,130 $H_2\Theta$ = 0,1089 Θ = 0,0144 H.
- 2) 0,390 Grm. gaben 0,995 Platin-Salmiak = 0,0624 N (Ernte von 1866).
- 3) 0,260 Grm. gaben 0,662 Platin-Salmiak = 0,0414 N (Ernte von 1867).
- 4) 0,458 Grm. gaben 1,172 Platin-Salmiak = 0,0735 N (Ernte von 1867).
- 5) 0,997 Grm. gaben 0,028 BaO,SO_3 = 0,038 S.
- 6) 0,865 Grm. gaben 0,042 $2MgO,PO_5$ = 0,0268 PO_5 .
- 7) 0,2475 Grm. gaben 0,4645 $\Theta\Theta_2$ und 0,146 $H_2\Theta$ = 0,1266 Θ und 0,0162 H.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf PO_5 -freie Subst.
Θ . .	50,67	—	—	—	—	—	51,15	50,91	52,53
H . .	6,71	—	—	—	—	—	6,55	6,83	6,84
N . .	—	16,00	15,92	16,04	—	—	—	15,98	16,49
Θ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	23,74
S . .	—	—	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
PO_5 .	—	—	—	—	—	3,1	—	3,10	—

Die aus wässriger Lösung gefällte und nicht gereinigte Substanz enthielt 14,95 p.C. N. Ihrer Zusammensetzung nach und in ihrem Verhalten bei der Auflösung in Kali weicht die Substanz der angewandten Linsen nicht unmerklich von den übrigen Leguminkörpern ab. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Färbung beim Auflösen in alkalischer Flüssigkeit nicht von Verunreinigungen durch Farbstoff herrührt, sondern der Substanz eigenthümlich ist.

Andere Linsensorten als die angewandten konnte ich, da sie nicht zu erlangen waren, nicht untersuchen.

ken (*Vicia sativa*).

Lösung fand ich neutral.
t darzustellende Legumin
, weisse Masse mit sehr
t sich fast ganz klar und
auf.

und $0,145 \text{ H}_2\text{O} = 0,1279$

en $0,0468 \text{ N}$.

tin-Salmiak = $0,0392 \text{ N}$.

darstellung).

$\text{SO}_3 = 0,038 \text{ S}$.

$\text{PO}_3 = 0,0204 \text{ PO}_3$.

ie.

		Ber. auf asche- und PO_3 -freie	
5.	6.	Mittel	Substanz
—	—	49,79	51,14
—	—	6,88	7,06
—	—	16,40	16,87
—	—	—	24,53
—	—	0,38	0,40
—	2,65	2,65	—
2,50	—	(2,50)	—
		100,00	

ia faba).

Waldau gebaut. Reaction
tersucht, Schrot mit reinem
us der wässrigen Lösung
wenig voluminösen Masse
rocknen völlig weiss und
ch.

ie sich mit Zurücklassung
ht auf.

Analyse.

a) Substanz aus nicht filtrirter wässriger Lösung.

- 1) 0,2095 Grm. gaben 0,3865 $\Theta\Theta_2$ und 0,1325 $H_2\Theta$ = 0,1041 Θ und 0,0147 H.
 2) 0,263 Grm. gaben 0,697 Platin-Salmiak = 0,0437 N.
 3) 0,9595 Grm. gaben 0,026 BaO,SO_3 = 0,0036 S.
 4) 0,955 Grm. gaben 0,026 $2MgO,PO_5$ = 0,0166 PO_5 .
 5) 0,728 Grm. gaben 0,0175 Asche.
 6) 0,288 Grm. gaben durch Titiren 0,0482 N.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- freie Substanz
Θ . . .	50,31	—	—	—	—	—	50,31	51,55
H . . .	7,02	—	—	—	—	—	7,02	7,19
N . . .	—	16,61	—	—	—	16,70	16,65	17,06
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	—	23,80
S . . .	—	—	0,39	—	—	—	0,39	0,40
Asche . .	—	—	—	—	2,40	—	2,40	—
mit PO_5 .	—	—	—	1,74	—	—	(1,74)	—
								100,00

b) Substanz in Kali gelöst und durch Säure gefällt.

- 1) 0,2078 Grm. gaben 0,385 $\Theta\Theta_2$ und 0,126 $H_2\Theta$ = 0,105 und 0,014 H.
 2) 0,422 Grm. gaben 1,138 Platin-Salmiak = 0,0713 N.
 3) 0,958 Grm. gaben 0,027 BaO,SO_3 = 0,0037 S.
 4) 0,892 Grm. gaben 0,020 $2MgO,PO_5$ = 0,0128 PO_5 .
 5) 0,831 Grm. gaben 0,012 Asche.

Hieraus berechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.		Ber. auf asche- freie Substanz
Θ . . .	50,53	—	—	—	—	50,53	51,25
H . . .	6,93	—	—	—	—	6,93	7,03
N . . .	—	16,91	—	—	—	16,91	17,16
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	24,16
S . . .	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
Asche . .	—	—	—	—	1,44	1,44	—
mit PO_5 .	—	—	—	1,42	—	(1,42)	—
							100,00

c) Pferdebohnen (*Vicia equina*).

Im Felde erbaut. Die gepulverten Samen und deren wässrige Lösung reagiren stark sauer; es waren zur Neutr

m. Bohnenschrot 1,05 Kali
filtrirt und aus derselben
abzuhängender Substanz

er Substanz auch solche, aus
leicht filtrirter Lösung ange-
nommen von 200 Grm. 20,0 Grm.
ab blieb ein beträchtlicher
wesentlich geringere Aus-

und $0,1165 \text{ H}_2\text{O} = 0,1001$

n-Salmiak = $0,0486 \text{ N.}$

$\text{SO}_3 = 0,0029 \text{ S.}$

$\text{gO}_3\text{PO}_5 = 0,0173 \text{ PO}_5.$

e.

1.	5.	Ber. auf asche- freie Substanz	
		50,81	51,90
—	—	6,57	6,71
—	—	16,43	16,78
—	—	—	24,29
—	—	0,31	0,32
—	2,11	2,11	—
65	—	(1,65)	—
		<hr/> 100,00 <hr/>	

CO_2 und $0,1225 \text{ H}_2\text{O} =$

n-Salmiak = $0,0376 \text{ N.}$

tin-Salmiak und $0,318 \text{ Pt}$
(rat).

$\text{SO}_3 = 0,038 \text{ S.}$

$\text{gO}_3\text{PO}_5 = 0,0156 \text{ PO}_5.$

sche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO ₅ -freie Substanz
G . . .	50,33	—	—	—	—	—	50,33	51,32
H . . .	6,89	—	—	—	—	—	6,89	7,02
N . . .	—	16,17	16,08	—	—	—	16,12	16,43
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	24,80
S . . .	—	—	—	0,41	—	—	0,41	0,42
Asche . .	—	—	—	—	—	1,82	1,82	—
mit PO ₅ .	—	—	—	—	1,93	—	(1,93)	—
								100,00

D. Bohnen.

Bei den angewandten zwei Bohnensorten fand ich die Darstellung von Legumin schwierig und umständlicher als aus anderen Samen. Dumas und Cahours sagen: „Die Bohnen enthalten eine gummöse Substanz, welche, abgesehen vom Stärkemehl, die Bereitung sehr aufhält, indem sie das Filtriren und Aussüssen verhindert.“ Hiermit stimmen meine Erfahrungen im Wesentlichen überein.

Die Zusammensetzung der Leguminpräparate weicht im Gehalt an N von dem aus andern Samen erheblich ab und ist beträchtlich geringer.

a) Weisse Gartenbohnen.

Das Pulver derselben und die wässrige Lösung zeigten eine schwach alkalische Reaction. Die gepulverten Samen wurden mit reinem Wasser behandelt, die Lösung decantirt und dann mit dem Heber abgenommen. Der Niederschlag mit Essigsäure ist sehr voluminös und gallertartig, setzt sich nur wenig zusammen und lässt auf dem Filter die Fällungsflüssigkeit nur langsam durchlaufen. Diese voluminöse Beschaffenheit erhält sich auch zum Theil noch bei der Behandlung mit Spiritus, Aether und Alkohol; doch schrumpft die Substanz beim Trocknen sehr zusammen, und bildet zuletzt eine weisse, wenig zusammenhängende, zu mehligem Pulver zerreibliche Masse. Die Substanz löst sich farblos und fast völlig klar in kalihaltigem Wasser, mit braunrother Farbe in kochender Schwefelsäure (Hydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt); die letztere Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit viel Wasser klar.

ung erhält man zwar
aber sehr langsam vor
h wenn die Filter oft
entsprechend niedriger
die Filter so schnell
vorzugsweise die Fett-
gab 14,7 p.C. N (0,3925
N), aus nicht filtrirter
gewordener Lösung ge-

22 Grm. = 11 p.C. im

ter Lösung.

O_2 und 0,1245 H_2O =

O_2 und 0,117 H_2O =

Salmiak = 0,0426 N:

Salmiak = 0,0441 N.

SO_3 = 0,038 S.

PO_5 = 0,0294 PO_6 .

ie.

Ber. auf asche-			
6.	7.	Mittel	freie Subst.
—	—	49,65	51,48
—	—	6,79	7,04
—	—	13,90	14,40
—	—	—	26,66
1	—	0,41	0,42
—	3,57	3,57	—
—	3,55	(3,55)	—
		100,00	

enbohnen.

e Lösung in reinem Wasser
lag mit wenig Essigsäure
hnlich dem aus weissen
10,8 Grm. = 3,6 p.C. Die
ali-Wasser. Mit kochender

206 Ritthausen: Ueber das Pflanzen-Casein
Schwefelsäure gab sie eine klare braunrothe, auch
dünnen mit Wasser klare (gelbe) Lösung.
... gaben 0,415 CO_2 und
... durch Titiren

Analysis.

- 1) 0,228 Grm. Substanz gaben 0,413
= 0,1132 G und 0,0152 H.
2) 0,293 Grm. Substanz gaben durch Titrieren
3) 0,172 Grm. Substanz gaben 0,036 BaO, SO₄
4) 1,013 Grm. Substanz gaben 0,043 2 MgO, PO₄
5) 0,810 Grm. Subst. gaben 0,043 2 MgO, PO₄
6) 0,733 Grm. Substanz gaben 0,026 Asche
- | | 3. | 4. | 5. | 6. |
|--------------------|----|----|----|----|
| Berechnung giebt : | — | — | — | — |

Berechnung giebt:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	49,65	—	—	—	—
H	6,65	14,43	14,76	—	—
N	—	—	—	0,47	—
O	—	—	—	—	3,40
S	—	—	—	—	—

Asche mit PO₅

2. Oelkuchen von Rüb- und mit Sch-
kuchen

E. Oelkuchen von Rüb-
und mit Sch-
Rübkuchen

Asche
mit PO₅

E. Oelkuchen und mit Sch
Rübkuchen
Werden gepulverte und mit schwach
Äther möglichst entfettete eine
behandelt, so erhält man Essigsäure nur eine
keit, aus welcher die Menge des Nieder
fällt; grösser ist die Menge des Nieder
Flocken bildet und gelblichgrau
alkalisches Wasser angewandt wird
man filtrirt hat, wieder in Kali-W
braungelber Farbe leicht ein etwas v
Neue, so bleibt zuletzt ein etwas v
von gelblichgrauer Farbe, von der

43,31
6,05
15,94

G	49,31
H	6,65
N	15,94
O	
S	
Asche	

mensetzung, als auch in verschie-
nterscheidet sich der Körper vom
ob derselbe eine reine Materie
der entfetteten Rübkuchen mit
asser, selbst in niederer Tempe-
ach wenigen Stunden der sehr
ervor, nach 12—16 Stunden ist
ngenehm. Demzufolge müssen
chon Umsetzungen stattfinden,
t.

der einfachen Mittheilung der
Senföl riechenden Flüssigkeit
hoffen, dass spätere Unter-
stanz näher feststellen.

ysen von verschiedenen Legu-
in 2 Tabellen übersichtlich

ins einschliesslich der Asche
phorsäure.

C	H	N	S	(PO ₅)	Asche
50,18	7,13	16,05	0,37	(2,45)	2,70
50,42	6,88	16,00	0,39	(2,21)	1,93
50,96	6,86	16,52	0,44	(1,59)	1,69
50,33	6,84	16,55	—	—	1,70
50,56	6,85	16,27	0,34	(3,10)	3,58
50,14	6,88	16,12	0,32	(3,14)	3,14
50,34	6,80	16,91	0,44	(1,65)	1,85
50,79	6,88	16,40	0,38	(2,50)	2,65
50,31	7,02	16,65	0,39	(1,74)	2,40
50,53	6,93	16,91	0,38	(1,42)	1,44
50,33	6,89	16,12	0,41	(1,93)	1,82
50,81	6,57	16,43	0,31	(1,65)	2,11

C. Linsen
D. Bohnen.
Weisse Gartenbohnen
Gelbe Gartenbohnen

50,91 6,63
49,65 6,79 13,90 0,4
49,65 6,65 14,59 0,47 (3)

II. Zusammensetzung, berechnet auf Asche und phosphorsäurefreie Substanz.

	C	H	N	P
A. Erbsen.				
Gelbe Felderbsen; 1) aus klar filtrirter Lösung	51,57	7,32	16,50	24,22
2) aus nicht filtrirter Lösung	51,55	7,03	16,36	24,68
3) in Kali gelöst	51,87	6,96	16,80	23,92
4) Schrot mit Spiritus ausgekocht, dann mit Kali-Wasser behandelt	51,20	6,96	16,83	(24,56)
Grüne Felderbsen	51,40	7,10	16,87	24,28
Grüne Felderbsen	50,74	7,10	16,64	25,19
Gelbe Gartenerbsen	51,26	6,92	17,22	23,18
B. Wicken.				
Saubohnen (Bunbohnen); a) aus nicht filtrirter Lösung	51,14	7,06	16,87	24,53
b) in Kali gelöst	51,55	7,19	17,06	23,80
Pferdebohnen; a) aus nicht filtrirter Lösung	51,25	7,03	17,16	24,16
b) aus klar filtrirter Lösung	51,32	7,02	16,43	24,80
C. Linsen.				
D. Bohnen.				
Weisse Gartenbohnen	51,90	6,71	16,78	24,29
Gelbe Gartenbohnen	52,53	6,84	16,49	23,74
E. Röhrenkuchen				
1) aus Erbsen, Linsen, Wicken, Saubohnen etc.:	51,48	7,04	14,40	26,66
	51,47	6,89	15,12	26,04
	50,36	6,79	16,28	25,55

Als Mittel der Analysen ergibt sich für die Zusammensetzung des Legamins

C 51,45
H 7,02
N 16,77
P 24,33
S 0,40

C	51,48
H	6,96
N	14,71
O	26,35
S	0,45

kurzen Besprechung dieser und der Zusammensetzung des Legumins überige Erörterungen

Legumins an Phosphorsäure

lysen sowohl, wie auch die von **) angestellten Phosphorsäure-Zweifel, dass die aus den wässrigen der Leguminosen gefällte Materie Phosphorsäure enthält, welche *nicht* als Mineralsalze, sondern als in Versehen werden muss.

en Aschebestimmungen (Verbrennk) haben meist nur wenig höhere Asche ergeben, als die Bestimmungen diesen Körper. Um aber gewiss anbestandtheile in nur geringer e ich noch folgende Versuche an. len in einer Platinschale mit in wasser gekocht, eingedampft und ie fast weisse Asche löste ich in Schwefelsäure in der Hitze aus, eine kaum bemerkbare Trübung säure, wobei sich eine sehr geschied, und fügte nun Oxalsäure sehr geringe Menge Kalk; als und die Flüssigkeit mit Ammonie, entstand keine Trübung auch aber ein *starker Niederschlag*, als

843.

76.

ich nun *Magnesiumsalzlösung* *hinzusetzte*. Zur Prüfung auf einen Gehalt an Alkalien diente mir der phosphorsaure Kalk, welchen ich zu zahlreichen Aschenbestimmungen von Leguminpräparaten angewandt hatte; als ich denselben gelöst, durch Ammon dann wieder gefällt und mit kochendem Wasser sorgfältig ausgewaschen hatte, concentrirte ich Filtrat nebst Waschwasser durch Eindampfen, fällte dann etwas Kalk mit Oxalsäure aus und dampfte die vom Kalkniederschlag filtrirte Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammonsalze geglüht, gab nur einige Milligramm Magnesia- und Kalisalz. Mit dem angewandten Kalksalz waren aber 14—15 Grm. Leguminsubstanz verbrannt worden.

Man kann nun über die Rolle, welche die Phosphorsäure in den Leguminsubstanzen spielt, verschiedener Ansicht sein. Einmal kann angenommen werden, dass die Säure einfach während des Actes der Fällung vom Legumin aus den gelösten Salzen gebunden und mit niedergeschlagen werde, dann aber auch, dass sie ursprünglich mit dem Legumin verbunden sei und einen wesentlichen oder integrirenden Bestandtheil desselben bilde. Zur Gewinnung von weiteren Anhaltspunkten für die Beurtheilung dieser Ansichten, bestimmte ich in der salzsauren Lösung verschiedener Leguminpräparate die Menge Phosphorsäure, welche nach Zusatz von Ammon und Magnesiumsalz gefällt wurden. Die Substanzen lösen sich in grossem Ueberschuss von Salzsäure bald, nach 20—30 Minuten, vollständig oder mit Zurücklassung sehr geringer Mengen dunkler Flocken, die dann abfiltrirt werden müssen, auf. Der Niederschlag mit Magnesiumsalz enthält wenig Kalk und Eisenoxyd; ich habe denselben indessen als $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ in Rechnung gebracht, und mich begnügt, den beträchtlichen Gehalt an Phosphorsäure mit Molybdänsäure-Ammon qualitativ nachzuweisen.

1) *Legumin von gelben Felderbsen*, aus nicht filtrirter Lösung.

2 Grm. $1\frac{1}{2}$ Stunde mit Salzsäure gekocht gaben 0,015 Niederschlag = 0,0096 PO_5 = 0,48 p.C.

2) *Grüne Felderbsen*. Die Lösung in Salzsäure violettblau. 0,999 Grm. gaben 0,0125 Niederschlag. Derselbe wurde

wieder in Aether gelöst, gefällt und wog dann 0,012 Grm. Diess entspricht $= 0,0077 \text{ PO}_5 = 0,77 \text{ p.C.}$

3) *Pferdebohnen*. Lösung tief violettblau.

0,550 Grm. gaben 0,0085 Niederschlag $= 0,0054 \text{ PO}_5 = 0,61 \text{ p.C.}$

4) *Schwarze Wicken*. Lösung tief violettblau.

0,929 Grm. gaben 0,013 Niederschlag $= 0,0083 \text{ PO}_5 = 0,89 \text{ p.C.}$

5) *Saubohnen*. Lösung schwach violettblau.

1,055 Grm. gaben 0,008 Niederschlag $= 0,0051 \text{ PO}_5 = 0,48 \text{ p.C.}$

6) *Weisse Bohnen*. Lösung nicht blau, sondern gelbbraun.

0,906 Grm. gaben 0,007 Niederschlag $= 0,0045 \text{ PO}_5 = 0,49 \text{ p.C.}$

7) *Gelbe Bohnen*. Lösung violettroth. Die Salzsäure war nach stundenlangem Kochen grösstentheils verdampft.

0,948 Grm. 0,032 Niederschlag; derselbe wieder aufgelöst und gefällt betrug $= 0,031 \text{ Grm.} = 0,0198 \text{ PO}_5 = 2,09 \text{ p.C.}$

Die Mengen der *nicht gefällten* PO_5 sind demnach folgende:

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1) Gelbe Felderbsen | . 2,21 — 0,48 = 1,73 p.C. |
| 2) Grüne Felderbsen | . 3,10 — 0,77 = 2,33 " |
| 3) Pferdebohnen | . . . 1,65 — 0,61 = 1,04 " |
| 4) Schwarze Wicken | . 3,16 — 0,89 = 2,27 " |
| 5) Saubohnen | . . . 1,75 — 0,43 = 1,32 " |
| 6) Weisse Bohnen | . . 3,55 — 0,49 = 3,06 " |
| 7) Gelbe Bohnen | . . . 3,40 — 2,09 = 1,31 " |

Die Bestimmungen zeigen, sollten sie auch sonst weiter keinen Werth haben, dass die Phosphorsäure nach dem Aufheben des Legumins und dessen theilweiser Zersetzung noch so innig gebunden bleibt, dass Magnesiasalz sie nicht fällt; erst nach längerem Kochen mit Salzsäure scheint sie in grösserer Menge und kocht man lange genug vielleicht vollständig gefällt zu werden. Die Gegenwart einer Substanz anzunehmen, welche die Ausscheidung des Magnesiaphosphats verhindert und dieses in Auflösung erhält, scheint mir nicht geboten. Die Ansicht, dass das *Legumin* eine eigenthümliche phosphorsäurehaltige Proteinverbindung sei, möchte darum

wohl den Vorzug verdienen, vor der, die Phosphorsäure werde während der Ausscheidung aus der Lösung mitgefällt. Zur Begründung der letzteren kann allerdings angeführt werden, dass, wie Dumas und Cahours hervorheben, Legumin durch β -basische PO_3 gefällt wird; da sich aber die reine Substanz in Wasser in sehr geringer Menge nur auflöst, dagegen leicht in alkalischem Wasser, so hat die Fällbarkeit durch PO_3 aus der letzteren Lösung nicht mehr zu bedeuten, als die durch eine andere Säure, — Neutralisirung des Lösungsmittels.

Aus dem *Gehalt an Phosphorsäure* erklärt sich zur Genüge die *stets saure Reaction des Legumins*, die man auch durch Bindung von zur Fällung angewandter Säure zu erklären versucht hat.

Norton und Völcker leiteten die im Legumin gefundene Phosphorsäure von einem Gehalt desselben an Phosphor ab. Gründe und Beweise für eine solche Annahme liegen indess nicht vor. Aus dem Umstande, dass beim Verbrennen des Legumins im Gemenge mit basisch phosphorsaurem Kalk die Phosphorsäure meist in ihrer gesammten Menge von diesem zurückgehalten wird, möchte man vielmehr folgern dürfen, dass der Phosphor als Phosphorsäure vorhanden ist. Die Dussard'sche *) Methode zur Nachweisung geringer Mengen Phosphor oder phosphoriger Säure habe ich für die salzsaure Lösung des Legumins ohne Erfolg angewandt **).

Norton fand im Erbsenlegumin 2,31 und 1,66 P, Völcker 1,38 — 1,88 — 2,18 — 1,52 — 1,78 P, welche Mengen theilweise so grossen Quantitäten PO_3 entsprechen, wie ich in

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 129.

**) In einem dem Zweck entsprechender Weise zusammengestellten Apparat, wurde aus reinem Zink Wasserstoff entwickelt, dieser durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet und an der von einer Platin-Löthrohrspitze gebildeten Ausströmungsspitze angezündet. Nach Zusatz der salzsauren Lösung von Erbsen- und Pferdebohnenlegumin brannte die Flamme fortdauernd wie reiner Wasserstoff. Als ich darauf einige Köpfchen von Streichzündhölzchen in die Flasche brachte, trat sehr bald im Innern der Flamme ein schön grün gefärbter Flammenkegel auf. Hiernach enthält die Leguminlösung nur PO_3 , oder der P ist noch so gebunden, dass er nicht verdampfen kann, was nicht recht wahrscheinlich ist.

von der von mir dargestellten Körper gefunden habe. Ich
 e hierbei auf den Umstand hinweisen zu müssen, dass,
 aus den aus der Lösung des Schmelzproductes direct
 en Niederschlag, die Menge der Säuren stets zu hoch
 wird; der Niederschlag muss wieder gelöst und
 gefällt werden. Es wog z. B. der Niederschlag aus
 te von grauen Erbsen 0,042 Grm.; nach dem Wie-
 und Fällen 0,036 Grm., aus Garten-Erbsen: 0,0225,
 allung 0,017; aus grünen Erbsen: 0,0545, nach
 0,039 Grm. Es wäre daher wohl möglich, dass
 gen von Norton und Völeker etwas zu hoch

Bestimmung der gefundenen Zusammensetzung
 des Legumins,

Asche und phosphorsäurefreie Substanz
 zu Grunde legt (p. 208), mit den Resul-
 taten von Ruling und Norton, muss
 Ruling zwar die Asche, wie es scheint
 wung, aber nicht die Phosphorsäure
 ebestimmung nach dem gewöhnlichen
 einen Theil der vorhandenen Säure,
 ben verflüchtigt sich; da nun die
 mittelt ist, so lassen sich die Ana-
 auf PO_3 freie Substanz berechnen.
 a sind ebenfalls nicht genau zu be-
 stimmungen, wie kaum zu zweifeln
 ad. Wäre es möglich, die Berech-
 de sich eine Zusammensetzung für
 em Mittel meiner Analysen kaum
 eichung zeigt:

Erbsen	Norton	
	Erbsen-Legumin	
50,51	50,72	50,57
6,93	6,56	6,90
16,58	15,77	16,84
—	23,87	23,70
0,46	0,77	0,33
p.C.)	(P 2,31)	(P 1,66)
(Asche 0,77 p.C.) (Asche 1,25 p.C.)		

Legumin aus Bohnen:

	Rüling	Rochleder	
€ 51,48	51,14	50,8	52,6
H 6,96	7,04	6,5	7,0
N 14,71	nicht bestimmt	14,0	14,8
Θ 26,35		—	—
S 0,45		—	—

(Asche 0,5 p.C.)

Die Zusammensetzung nach den Untersuchungen von Dumas und Cahours:

	Erbsen-	Bohnen-	Linzen-Legumin
€ 50,53	50,69	50,46	
H 6,91	6,81	6,65	
N 18,15	17,58	18,19	
Θ 24,41	24,92	24,70	

bleibt nach wie vor räthselhaft. Man könnte annehmen, dass die Niederschläge, die von mir, von Rüling und Norton erhalten wurden, nicht genügend ausgewaschen wären und noch grössere Mengen fremder Körper enthalten hätten, ich habe aber, wenn auch nicht mit viel Wasser, so doch mit sehr viel schwachem Weingeist ausgewaschen, überhaupt auf die Darstellung in möglichst reinem Zustande viel Sorgfalt verwendet. Man weiss aber auch nicht, welche Körper man als Verunreinigung vermuthen sollte, da weder eine Beimischung von Kohlehydraten noch von Eiweiss die Differenzen zu erklären vermag; die Gegenwart kohlenstoffreicher organischer Säuren kann nicht wohl angenommen werden, sie würden sich selbst durch grosse Mengen Wasser schwerlich waschen lassen. Da aber nach Dumas und Cahours das Legumin in kaltem Wasser in grosser Menge löslich sein soll (?), so würde beim Waschen mit viel Wasser wohl kaum etwas Substanz übrig bleiben können.

Grössere Wahrscheinlichkeit hätte wohl die Annahme, dass es Erbsen- und Bohnensorten giebt, die eine Substanz, reicher an Stickstoff als Legumin, enthalten, oder dass eine solche unter gewissen Culturverhältnissen namentlich in wärmerem Klima in den Hülsenfrüchten erzeugt werde. Bis jetzt habe ich vergeblich nach einer solchen Erbsensorte gesucht; ich hoffe aber durch weitere Versuche über diesen Punkt Aufschluss zu erhalten.

3) Eigenschaften und Reactionen des Legumins.

Es sollen nur einige derselben hier besonders hervorgehoben werden.

1) Die aus einer Lösung gefällte frische und nach der Reinigung getrocknete Substanz löst sich in kaltem und warmem Wasser nur in sehr unbedeutender Menge auf; mit Wasser gekocht ist sie unlöslich in Alkalien und Säuren.

2) Im frischen wie getrockneten Zustande löst es sich äusserst leicht, getrocknet nur langsamer in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge jedoch trübe auch in Lösungen, die basisch phosphorsaure Alkalien enthalten. Es genügt, gepulvertes trockenes Legumin mit Wasser, dem einige Milligramm Kalihydrat zugesetzt sind, sehr kurze Zeit stark zu schütteln, um in der erhaltenen Flüssigkeit, wenn sie filtrirt ist, durch Essigsäure einen beträchtlichen Niederschlag zu erzeugen. Die Lösung in alkalischem Wasser ist meist schwach gelb oder wie bei Wicken und Linsen auch röthlich gefärbt.

3) Auch in Essigsäure löst sich, wie Dumas und Cahours schon angeben, Legumin ziemlich leicht auf, wenn sie in grösserer Menge und nicht zu stark verdünnt angewendet wird (s. p. 196).

4) Concentrirte oder mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst reines Legumin beim Kochen leicht auf zu einer klaren, *dunkelbraunen* oder *dunkelgelbbraunen*, auch nach dem Verdünnen mit Wasser klaren gelb- oder röthlichbraunen Flüssigkeit. Gliadin, Mucedin und Gluten-Fibrin lösen sich hierbei farblos oder mit schwach gelblicher Färbung.

5) Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht aus Legumin ausser Tyrosin und Leucin eine stickstoffhaltige Säure, die *Legaminsäure*, aber *keine* Glutaminsäure.

6) Beim Erhitzen schmilzt es erst und bläht sich dann stark auf, wenn die Temperatur ziemlich hoch gesteigert wird.

4) Ueber das Verhältniss des Gluten-Caseins zum Legumin.

Die im Weizenkleber und im Roggensamen enthaltene leguminähnliche Substanz, die wir Gluten-Casein genannt,

kann nach Folgendem *nicht* als *identisch* mit *Legumin* angesehen werden.

1) **Gluten-Casein** giebt beim Kochen mit **Schwefelsäure** neben **anderen** bekannten **Producten** auch **Glutaminsäure**.

2) **Dasselbe** löst sich leichter noch als **Legumin** in **Essigsäure**.

3) **Der** Gehalt desselben an **Schwefel** ist **erheblich grösser**; es **enthalten** *)

	Gluten-casein	Legumin
des Weizens . . .	0,8 p.C.	0,40 p.C.
des Roggens . . .	1,04 "	— "

Schwefel.

4) Die **Lösungen** des **Gluten-Caseins** in **alkalihaltigen** **Wasser** sind **stets braungelb** gefärbt.

Man kann hiernach beide Körper nur als **ähnlich** oder sich **nahe verwandt** bezeichnen und wird in **Folge** **dessen** vielleicht **genöthigt** sein, den Namen *Pflanzen-Casein* gewissermassen als **Gattungsnamen** anzuwenden, als **dessen Arten** dann **Legumin** und **Gluten-Casein** anzusehen wären.

Ich halte den aus **Rübkuchen** dargestellten Körper (p. 206) für **identisch** mit dem **Gluten-Casein** **) und **vermuthe**, dass **dasselbe** bei dem **Avenin Johnston's** und dem sogenannten **Hordein** der Fall sei.

*) Dies. Journ. 99, 444.

) **Gluten-Casein enthält

	aus Weizen.	Roggen.	Rübkuchen.
G	51,0	51,23	50,36
H	6,7	6,70	6,79
N	16,1	15,96	16,28
O	25,4	25,07	25,55
S	0,8	1,04	1,02

(Schluss folgt.)

XXII.

Ueber einige Gerbsäuren.

(Auszüge aus den Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium
in Innsbruck. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. April 1867.)

Chinagerbsäure.

Von

O. Rembold.

Die Chinagerbsäure, nach dem von R. Schwarz *) angegebenen Verfahren bereitet, zerfällt in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Zucker und Chinaron. Das letztere, welches sich als braunrothes Pulver abgechieden hatte, wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, dann mit basisch-essigsäurem Blei ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit fiel nun auf Zusatz von Alkohol eine Baryumverbindung des Zuckers als flockiger Niederschlag heraus, die mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und auf Porzellan getrocknet, zu gummiartiger Masse wurde, die sich in einem weissen Pulver zerreiben liess.

Nach dem Trocknen bei 60° gab die Analyse Zahlen, welche sich der nachstehenden Formel nähern:

		Gef.
$C_6H_{11}BaO_6 \cdot H_2O$		
C	27,1	28,2
H	4,9	5,0
Ba	25,8	24,6

Der aus der Baryumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Zucker erschien als gelblicher Syrup von Caramelgeruch, der sich in der Wärme dunkler färbte, und die Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Seine Menge war nicht unbedeutend.

Für das Chinaron hat Schwarz verschiedene Zahlen gefunden:

*) Diet. Journ. 56, 77.

	a.	b.
C	55,4	53,6
H	5,7	5,4

a) durch freiwillige Zersetzung der Chinagerbsäure an der Luft,

b) durch Fällen des ammoniakalischen Auszugs der Rinde mit Salzsäure, Kochen der Fällung mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure, Wiederlösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Beide Präparate bei 100° getrocknet.

Das von mir durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Product, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab bei 130—135° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb:

In 100 Th.		
C	57,4	57,6
H	3,9	3,9

Die Lösung des Chinarothe in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt.

Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkel roth-braun und schwer auszuwaschen.

Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan ausgetrocknet, gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke.

Will man das Chinarothe und die bei 135° getrockneten Verbindungen unter einen empirischen Ausdruck bringen, so lässt sich aus der Analyse berechnen:

$C_{20}H_{22}O_{14}$	Gef.	$C_{20}H_{20}CaO_{14}$	Gef.
C 57,7	57,5	C 54,2	53,6
H 3,8	3,9	H 3,2	3,6
		Ca 6,4	6,0

$C_{20}H_{20}BaO_{14}$	Gef.
C 46,8	46,5
H 2,8	2,9
Ba 19,1	19,2

Um noch einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des Chinarothe zu erhalten, wurde es mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) oxydirt.

Neben einer gewissen Menge eines braunen humusartigen Products wurde vornehmlich *Protocatechusäure* erhalten.

An dem stechenden Geruch der beim Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auftrat, liess sich auch etwas Essigsäure erkennen.

Die Protocatechusäure war mit Aether ausgezogen, mit Kohle gereinigt, und hat ergeben (bei 100° getrocknet):
0,2634 Grm. Substanz gaben 0,5221 Grm. Kohlensäure und 0,0976 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	54,5	54,1
H	3,9	4,1

Eine neue Formel für die Chinagerbsäure aufzustellen, möchte verfrüht sein, da, wie aus einem Vergleich meiner Zahlen mit denen von Schwarz hervorgeht, das Chinarothe von wechselnder Zusammensetzung sein kann, die nicht durch einen blossen Unterschied im Wassergehalt erklärbar ist. Das Chinarothe von Schwarz ist auf denselben Kohlengehalt wie das meinige berechnet, wasserstoffreicher.

	$C_{20}H_{22}O_{14}$	Rembold	$C_{20}H_{24}O_{15}$	Schwarz (a)
C	57,7	57,5	55,1	55,4
H	3,8	3,9	5,5	5,7

	$C_{20}H_{22}O_{16}$	Schwarz (b)
C	53,8	53,6
H	5,1	5,4

Vorerst sollte nur gezeigt werden, dass die Chinagerbsäure in die Gruppe der zuckerliefernden Verbindungen gehört*).

Ratanhiagerbsäure.

Von

A. Grabowaki.

Die Ratanhiawurzel und das daraus bereitete Extract enthält eine Gerbsäure, über welche Wittstein einige Mit-

*) Die Chinovagerbsäure lässt sich nach dem bei der Chinagerbsäure beschriebenen Verfahren gleichfalls in Zucker und Chinovarothe spalten.

Die Menge des Chinovarothe die zu Gebote stand, reichte indess eben nur hin, sich zu vergewissern, dass es mit Kalihydrat oxydirt eine Säure liefert, die ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft Protocatechu-

theilungen gemacht hat*). Aether zieht sie zugleich mit dem Wachs aus, von dem sie durch Behandeln mit Weingeist befreit wird.

Sie ist roth, löst sich in Wasser trübe auf, reducirt weinsaures Kupferoxydkali, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung und mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag für den Wittstein $C_{54}H_{24}O_{21} + 2PbO$ berechnet.

Vermittelst desselben kann sie gereinigt und von der Ratanhin**) abgetrennt werden.

Durch Erhitzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Wittstein ein rothes amorphes Harz (*Ratanhiaroth*) in welchem er $C_{70.7}H_{51.7}O_{23.6}$ fand.

Daneben entsteht ein zuckerartiger Körper.

Die Ratanhiagerbsäure gehört also gleichfalls in die Gruppe der zuckerbildenden Substanzen.

Ich habe zerriebenes Ratanhiaextract mit Wasser ausgekocht, die Lösung klar filtrirt, mit Bleizucker gefällt, den Niederschlag zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei schied sich ein rothbraunes amorphes Pulver aus, welches sich in verdünntem Ammoniak völlig löste und durch Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte. Ich erhielt für diesen Körper andere Zahlen als Wittstein für sein Ratanhiaroth. Die aus denselben sich berechnende Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ ist dieselbe, welche Rochleder für ein rothes Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffs aufgestellt hat***).

Dieses letztere giebt mit Aetzkali in der Hitze behandelt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, und ganz dasselbe Verhalten fand ich auch bei dem Ratanhiaroth.

Die Eigenschaften des Phloroglucins lassen eine Verwechselung nicht zu; die Protocatechusäure habe ich analysirt und gefunden

	$C_{26}H_{22}O_{11}$	Gef.
C	54,5	54,7
H	3,9	4,0

*) Gmelin's Handbuch 7, 943.

**) Chem. Centralbl. 1865, S. 1158.

***) Dies. Journ. 100, 346.

Der von dem Ratanhiaroth getrennte Zucker, gereinigt wie bei der Chinagerbsäure angegeben ist, erschien als süßlicher Syrup, der nach monatlängem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte.

Das gewöhnliche Ratanhiextract giebt mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Phloroglucin besonders reichlich. Es verhält sich in diesem Betracht wie das Catechu und das Kino.

Filixgerbsäure.

Von

G. Malin.

Ein Decoct der Farnwurzel ist trübe und lässt sich schwer klar filtriren. Es giebt an Aether eine kleine Menge eines braunen, schmierigen Harzes ab. Fällt man nach dieser Behandlung die Flüssigkeit mit Bleizucker, so entsteht ein bräunlich grauer, nicht sehr reichlicher Niederschlag (A).

Er wurde gut ausgewaschen und unter warmen Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abgelauene Flüssigkeit giebt, gelinde verdunstet, einen amorphen bräunlichen extractartigen Rückstand, den man nach der, bisher noch geltenden Betrachtungsweise als eine *Filixgerbsäure* bezeichnen müsste.

Man kann diese durch partielle Fällung ihrer Lösung mit Bleizucker, Entfernen der ersten gefärbteren Partie des Niederschlags und Zersetzen des lichterem Theils derselben in der vorigen Weise reinigen; sie hat dann grosse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure.

Sie ist hygroskopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, und wird von Leimlösung gefällt.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, scheiden sich bald dunkelziegelrothe Flocken eines Zersetzungsproducts aus, welches dem Chinaroth der Chinagerbsäure entspricht (Filixroth).

In der davon getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten, den man gewinnt, wenn man sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausfällt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, vom Schwefelblei trennt und eindampft.

Er wurde als honiggelber süßlicher syrupartiger Rückstand erhalten.

Zur Analyse diente eine bei 70° getrocknete Substanz. Die hinterbleibende kleine Menge Asche wurde abgezogen. Sie gab

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$$

C	39,9	40,0
H	6,7	7,0

Filixroth. Das Rohproduct löste sich zum kleineren Theil in kochendem Weingeist mit braunrother Farbe, und nach dem Verdunsten hinterblieb es als fast schwarze, glänzende, spröde Masse.

Der in Weingeist nicht gelöste Theil war löslich in verdünntem Ammoniak, und daraus durch Salzsäure fällbar. Nach dieser Behandlung gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und analysirt wurde erhalten:

0,2914 Grm. Substanz gaben 0,6451 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

Diess entspricht

C	60,3 p.C.
H	3,8 „

In der vom Bleiniederschlage A abgelaufenen Flüssigkeit ist noch eine Quantität von Filixgerbsäure gelöst, die durch Füllen mit basisch-essigsaurem Blei gewonnen werden kann.

Sie entging der Fällung durch den Bleizucker, weil zugleich Essigsäure frei wurde, in welcher die Bleiverbindung sehr löslich ist.

Behandelt man den Niederschlag B so wie A, so erhält man ganz ähnliche Resultate.

Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit war etwas trübe und setzte beim Stehen einen geringen graubraunen flockigen Absatz ab.

Mit Schwefelsäure gekocht fiel Filixroth heraus, welches nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol ganz löslich

Aus dieser Lösung durch Wasser gefällt gab es bei
getrocknet und analysirt dieselben Zahlen, welche für
die Gehalte der Bestandtheile des vorigen gefunden worden
waren.

0,2845 Grm. Substanz gaben 0,5284 Grm. Kohlensäure und
0,097 Grm. Wasser.
In 100 Theilen:

C 60,3

H 3,8

Das Filixroth aus A sowohl wie das aus B gab, der Oxy-
dation mit schmelzendem Kalihydrat unterworfen, Proto-
anilinsäure und Phloroglucin. Trennung und Reinigung der
Körper wurden in der oft beschriebenen Weise aus-
geführt.

Das vollkommene Zutreffen aller charakteristischen Reac-
tionen überhob die analytischen Bestimmungen.

Das empirische Verhältniss der Bestandtheile des Filix-
roths ist durch die Formel $C_{20}H_{15}O_{12}$ aus-
drückbar.

 $C_{20}H_{15}O_{12}$

C 59,9

60,3

60,3

H 3,4

3,8

3,8

Die Säuren aus *Aspidium filix mas* hat Luck (Chem.

Zeitung, 657 u. 676) zwei Substanzen beschrieben,

die er Pteritansäure und Pteritinsäure nannte.

Obwohl von ihm befolgte Darstellungsmethode ist es
höchst wahrscheinlich, dass die Tannaspidsäure vornehmlich
aus ihm besteht.

Die grob gepulverte Farnkrautwurzel mit Weingeist
10 p.C. ausgekocht, so giebt das Decoct auf Zusatz

von etwas Salzsäure und Glaubersalzpulver einen

Niederschlag, der Tannaspidsäure und Pteritansäure enthält.

Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit

Wasser wieder mit Wasser gewaschen, und mit salzsäure-

haltigem Ammoniak bei 60–80° eine halbe Stunde digerirt.

Der Rückstand wird mit Wasser und Aether erschöpft, giebt an diesen Pteritansäure ab,

filtrirt, erwärmt den Rückstand mit starkem Weingeist.

versetzt mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, dann mit Hydrothion (wodurch die Flüssigkeit filtrirbar wird) filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserstoffstrome, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl. Die so erhaltene Tannaspidsäure ist rein, wenn sie sich durchaus nicht in Wasser und Aether, völlig in Weingeist löst.

Eigenschaften. Schwarzbraune amorphe glänzende Masse, zu spaniolfarbigem Pulver zerreiblich. Geruchlos, schmeckt schwach zusammenziehend, reagirt schwach sauer. Im Vacuum getrocknete Substanz gab:

C 60,3

H 5,7 (Gmelin's Handbuch 7, 916).*

Die Pteritannsäure ist beschrieben als schwarzbraune, amorphe, glänzende, zu rehfarbigem elektrischen Pulver zerreibliche Masse, C 64,4, H 6,9 enthaltend.

Die Bereitungsweise dieser Substanz schliesst eine Beimengung der, gleichfalls von Luck aufgefundenen Filixsäure*) nicht nur nicht aus, sondern macht sie sogar wahrscheinlich.

Filixsäure.

Von

A. Grabowski.

E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von *Aspidium filix mas* gewonnen wird **).

Malin stellte, nachdem er die Wurzel zum Behufe der Gewinnung der darin enthaltenen Gerbsäure mit Wasser erschöpft hatte, nach Luck's Vorschrift eine kleine Quantität Filixsäure dar, die jedoch nur zu einigen Vorversuchen ausreichte. Ich übernahm die Fortsetzung dieser Versuche nachdem Malin an deren Ausführung verhindert wurde, und habe mich dazu eines Materials bedient, welches von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Er hatte die Gefälligkeit, seine Methode der Darstellung mitzutheilen:

*) Siehe die folgende Untersuchung.

**) Ann. d. Chem. 54, 119; Jahrb. pr. Pharm. 22, 149; Gmelin's Handb., fortg. v. K. Kraut 7, 1063.

„Aus dem officinellen *Extract. filicis* scheidet sich nach längerem Stehen ein, aus feinen Krystallen bestehender Bodensatz ab, welcher zunächst mit kleinen Mengen Aether, dann mit Aetherweingeist gewaschen wird, bis sich dieselben nicht merklich mehr färben. Den Rückstand löse ich mit Hilfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Weingeist auf, entferne die Lösung nöthigenfalls mit etwas Thierkohle, und precipitire die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Essigsäure, wodurch sich die Filixsäure als voluminöser, fast weisser Niederschlag ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt, gewaschen, gepresst und getrocknet wird.“

Zur Analyse wurde ein Theil des Trommsdorff'schen Präparats nochmals aus Aether umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen zeigten eine ziemlich Uebereinstimmung mit denen von Luck.

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure und 0,1399 Grm. Wasser.

	In 100 Th.	Luck fand
C	64,0	63,57 bis 64,78
H	6,3	6,47 — 6,30 *)

Die Beschreibung, welche Luck von dem Verhalten der Filixsäure gegen Reagentien giebt, ist genau.

Besser aber als die Verbindungen des Körpers mit Wasser eignen sich zur Feststellung seiner Formel die Zersetzungsproducte, die er liefert, wenn man ihn mit Aetzkali schmelzt.

Trägt man 1 Th. Filixsäure in eine Lösung von 4 Th. Aetzkali in wenig Wasser ein, und erhitzt in einer Silber- oder Platinschale bis zum beginnenden Schmelzen, so wird die Masse schwarzbraun, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste, mit Salzsäure abgesättigte Probe giebt nur noch eine ganz geringe flockige Ausscheidung.

Löst man dann das Ganze in Wasser und übersättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt man sofort einen starken Geruch nach Buttersäure wahr.

*) Vergl. Gmelin, l. c.

Von der filtrirten sauren Flüssigkeit wurde nun etwa ein Drittel abdestillirt.

Das Destillat war stark sauer, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Auf einen Zusatz von salpetersaurem Silber fiel dann sofort eine grosse Menge eines farblosen krystallinischen Niederschlags heraus, der abgespült, gepresst und getrocknet bei der Analyse die Zahlen des *buttersauren Silbers* gab.

	$\text{C}_6\text{H}_7\text{AgO}_2$	Gef.
C	24,6	24,0
H	3,6	3,6
Ag	55,4	55,6

Die Flüssigkeit von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Aether einige Male ausgezogen; der ätherische Auszug hinterliess einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässrige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und liess auf Zusatz von essigsäurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen.

Davon wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum Krystallisiren gebracht.

Das zweite Zersetzungsproduct erschien sehr bald in den leicht erkennbaren Formen, und mit dem, im hiesigen Laboratorium so oft beobachteten Eigenschaften des *Phloroglucin*.

Jeden Zweifel über die Identität hob die Analyse. Sie gab

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	
C	57,1	57,0
H	4,8	5,0
	Ber.	Gef.
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	—	—
H_2O	22,2	22,3

Nach dem angegebenen Verfahren, die Filixsäure mit Kalihydrat stark, bis zum Schmelzen zu erhitzen, wurde, ausser einer kleinen Menge harziger Nebenproducte, kein weiteres, wesentliches Zersetzungsproduct erhalten.

Die Flüssigkeit, aus der das Phloroglucin mit Aether ausgezogen war, wurde noch eingedampft, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt.

Der Auszug hinterliess aber beim Verdampfen nur eine

bedeutende Quantität eines braunen, schmierigen Rückstandes.

Dampft man die Lösung der Filixsäure in der starken Lauge aber nur so weit ab, dass sie breiig wird, löst dann, kocht mit Schwefelsäure ab, und behandelt wie früher mit Aether, so findet man in dem ätherischen Auszuge neben Phloroglucin, dessen Menge in diesem Falle kleiner ist, eine krystallisirte Substanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit schon von Phloroglucin wesentlich unterscheidet, und dadurch leicht von diesem, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während die erstere schnell anschiesst, getrennt werden kann.

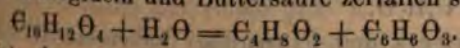
Die Menge dieses Körpers reichte nur zu einer Analyse aus, allein diese schon gestattet einen Schluss auf seine Zusammensetzung.

0,263 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,589 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

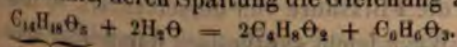
Daraus lässt sich berechnen:

	$C_{10}H_{12}O_4$	
C	61,2	61,1
H	6,1	6,4

Offenbar ist dieser Körper ein intermediäres Zersetzungsproduct, und würde beim höheren Erhitzen mit Kalihydrat weiter in Phloroglucin und Buttersäure zerfallen sein.



Es ist also *Monobutyrylphloroglucin* = $C_6H_5(C_4H_7O)O_3$, während die Filixsäure selbst als *Dibutyrylphloroglucin* aufgestellt werden könnte, deren Spaltung die Gleichung ausdrückt:



Filixsäure

Buttersäure Phloroglucin

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{18}O_5$ nicht sehr genau, allein es scheint, dass diese Abweichung in der Schwierigkeit ihren Grund hat, die Präparate absolut frei von Spuren verunreinigender Nebenbestandtheile herzustellen.

$C_{14}H_{18}O_5$
Filixsäure

		Luck			Grabowski
C	62,2	63,6	65,0	64,8	63,9
H	6,7	6,5	6,8	6,5	6,3

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{PbO}_5$				
Filixsaures Blei				
	Gef.			
C	45,5		43,1	
H	4,6		4,5	
PbO	30,3		30,7 *)	

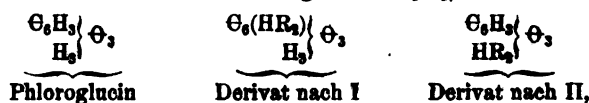
$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClO}_5$			$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_5$		
Monochlorfilixsäure			Trichlorfilixsäure		
	Gef.			Gef.	
C	55,9	54,7	C	45,5	43,8
H	5,6	5,3	H	4,0	3,6
Cl	11,8	12,2	Cl	28,8	29,8

Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der nach Luck's Angabe bei 100° dunkel wird und Sauerstoff aufnimmt. Die geringe Uebereinstimmung der Analysen mit der Rechnung ist daher leicht erklärlich. — Die Chlorfilixsäuren sind harzartige amorphe Substanzen.

Bezüglich der inneren Constitution der Filixsäure sind, scheint es, nur zwei Fälle möglich:

- I. Das Butyryl substituirt den Wasserstoff des Radicals,
- II. es ersetzt den des Typus.

Ist das Radical des Phloroglucins C_6H_3 , so hat man



worin $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl- und ein Benzoylphloroglucin beschrieben, Verbindungen, die nach der ersten Formel zusammengesetzt sind.

Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müsste sie auf demselben Wege leicht synthetisch darstellbar sein.

Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften.

Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure allmählich gelöst, und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste

*) Mittelzahlen der Analysen von Luck nach Gmelin's Handbuch. Die Originalabhandlung in dem Jahrbuche der Pharmacie, wo die einzelnen Analysen niedergelegt sind, war mir nicht zugänglich.

erselben und der Ueberschuss des Chlorids verjagt war, eine äge, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, etwas nach Buttersäure riechend, die erst nach wochenlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte, bis endlich der grösste Theil nadelförmig krystallin war.

Diese äussere Beschaffenheit, sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien unterscheidet sie wesentlich von der Filixsäure.

Die Filixsäure scheint darum nach der Formel II con- stituiert zu sein, und den zusammengesetzten Aethern zu entsprechen.

Gerbsäure der Granatwurzelrinde.

Von

O. Rembold.

Mit einem wässerigen Decoct der Granatwurzelrinde wurde das Verfahren befolgt, welches man zur Darstellung der Gerbsäuren anzuwenden pflegt: es wurde partiell mit Weizuckerlösung gefällt und zwei Partien des Niederschlags *a* und *b* gesammelt.

Die erste (*a*) ist von schmutzig bräunlich-gelber Farbe, die zweite (*b*) ist heller und reiner gelb*).

Beide Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff versetzt.

Die aus *a* erhaltene Flüssigkeit sei mit *A*, die aus *b* mit *B* bezeichnet.

In *A* ist ausser einer, der Rinde eigenthümlichen Gerbsäure, noch eine gewisse Menge Tannin enthalten.

Beide Bestandtheile erleiden eine Umsetzung, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Wird *A* so behandelt, so scheidet sich ein lehmgelber Absatz ab.

Filtrirt man, und schüttelt das Filtrat mit Aether aus,

*) Die von *b* abgelaufene Flüssigkeit giebt mit basisch essigsaurem Blei noch eine nicht unbedeutende Quantität des gelben Niederschlags. Die, auch von diesem abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit lässt an- gewaschen eingeengt eine ziemliche Menge Mannit auskrystallisiren.

so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten zweierlei krystallisirte Substanzen, deren eine in lauem Wasser löslich ist während die andere zurückbleibt.

Vor der Behandlung von *A* mit der Schwefelsäure nimmt der Aether nichts Nennenswerthes auf.

Der lösliche Theil umkrystallisirt und mit etwas Kohlensäure entfärbt, ist, wie alle Reactionen und die Analyse beweisen, Gallussäure.

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C	49,4	49,3
H	3,5	3,7
	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_5$	—	—
H_2O	9,6	10,0

Die Gallussäure ist schon von Latour de Trie in der Granatrinde aufgefunden.

Die vorhin erwähnte, von ihr durch Wasser abgetrennte zweite krystallisirte Substanz ist das Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure, die reiner aus *B* gewonnen wird.

Durch einen vorläufigen Versuch überzeugte man sich, dass *B* beim Kochen mit Schwefelsäure keine Gallussäure sondern bloss dieses zweite Zersetzungsproduct lieferte.

B wurde nun nochmals mit Bleizuckerlösung partiell gefällt, die erste Partie des Niederschlags entfernt und der Rest desselben gesammelt, gut gewaschen wieder zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit in ganz gelinder Wärme verdunstet.

Die Granatgerbsäure hinterblieb dann als bräunlich-gelbe amorphe, zu grünlichgelbem Pulver zerreibliche Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber und alkalische Kupferlösung, fällt Leimlösung und Brechweinsteinlösung, und färbt sich durch Eisenchlorid tintenartig unter Bildung eines schwarzen Niederschlags.

Für die Analyse wurde sie bis zum Gleichbleiben des Gewichts bei 125° getrocknet. Eine kleine Menge Asche, die sie enthielt, wurde in Abzug gebracht. Sie gab

	In 100 Th.	
C	51,8	51,7
H	3,3	3,3

Neben der krystallinischen Substanz, die zum Theil sich als fahlgelber pulveriger Absatz ausscheidet, zum andern Theil aus der Flüssigkeit mit Aether ausgezogen werden kann, geht aus der Behandlung der Granatgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure Zucker hervor.

Fällt man die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit nach dem Verjagen der letzten Aetherreste mit Bleiessig, so entsteht ausser dem schwefelsauren Blei noch viel von einem gelben Niederschlag, der den letzten Antheil des Spaltungsproducts und vielleicht etwas unveränderte Granatgerbsäure enthält.

Entfernt man aus der, von diesem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das völlig farblose Filtrat, so hinterbleibt der Zucker als gelblicher Syrup von Caramelgeruch und süsslichem Geschmack.

Er gab bei 60° getrocknet:

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,0	40,2
H	6,7	7,0

Das krystallisirte Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure ist eine, bereits mehrfach beschriebene Säure, die *Ellagsäure* *).

Aeusserer Beschaffenheit, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen stimmten so vollkommen mit den vorhandenen Angaben über diese Säure überein, dass die Identität mit ihr als festgestellt betrachtet werden darf.

*) Da die Ellagsäure als in Aether unlöslich beschrieben ist, so kann es auffallen, dass man durch Ausschütteln der, sie enthaltenden Flüssigkeit mit Aether, einen Theil gewinnen kann.

Der Fall ist indessen derselbe wie bei der, sonst in Aether auch unlöslichen Bernsteinsäure z. B., die man einer wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether ganz entziehen kann. (Vergl. auch Claus, Ann. d. Chem. 141, 51).

Der Theil der Ellagsäure den der Aether nicht aufnimmt, wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak als gelber Niederschlag des Ammoniumsalzes gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Salzsäure, so scheidet sich die Säure mit einer harzigen Verunreinigung aus. Durch Behandlung mit Alkohol kann diese entfernt werden.

Sie wurde gereinigt durch Behandlung des Rohproducts mit verdünntem warmen Ammoniak.

Hierbei verwandelt sie sich in unlösliches Ammoniumsalz, welches auf einem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Abtropfende fast ungefärbt ist, von rein citronengelber Farbe erscheint, und mit Salzsäure zersetzt, strohgelb gefärbte Ellagsäure liefert. Anhaltendes Kochen mit grossen Alkoholmengen löst sie auf und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde sie in deutlichen Krystallen erhalten.

Die Analyse derselben gab:

	$C_{14}H_6O_8$		
C	55,6	55,3	55,1
H	2,0	2,3	2,3
	Ber.	Gef.	
$C_{14}H_6O_8$	—	—	—
$2H_2O$	10,7	11,4	11,4

Eine quantitative Abscheidung der Ellagsäure aus der Granatgerbsäure, wie sie zur Feststellung einer Formel der letzteren wünschenswerth gewesen wäre, gelingt nicht, da die Zersetzung durch die verdünnte Schwefelsäure nur eine sehr allmähliche, kaum immer ganz vollständige ist, und ein Theil der Ellagsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt*). Die Formel der Granatgerbsäure entbehrt daher der Controle.

$C_{20}H_{16}O_{13}$ ist nur der einfachste Ausdruck ihrer Zusammensetzung für das Resultat der Analyse.

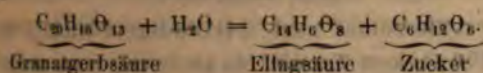
	C	51,7	Gef.
	H	3,4	3,3

Die gelbe Bleiverbindung, welche beim Fällen einer Lösung von Gerbsäure mit essigsaurem Bleioxyd entsteht, hat die Zusammensetzung:

	$C_{20}H_{17}PbO_{13}$	
C	35,9	36,1
H	2,1	1,8
Pb	30,8	30,2

*) Beim langen Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit noch eine Quantität flockig krystallinischer Säuren aus, die manchmal grösser als die durch Aether ausziehbare ist.

Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergab sich das Schema:



XXIII.

Ueber die Zersetzungsproducte des Legumins und des Proteinkörpers der Lupinen und Mandeln beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Das Kochen der Proteinstoffe mit Schwefelsäure habe ich schon früher, wo auf 2 Th. trockene Substanz 5 Th. SO_3 Hydrat und 13 Th. Wasser angewendet wurden, dadurch abgekürzt, dass ich auf 1 Th. Substanz 3 Th. SO_3 und 6 Th. Wasser anwendete; es wurde, indem man den Kolben mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verband, 10—12 Stunden gekocht. Ich glaube, dass man unbedenklich auf die Vorschrift von Erlenmeyer und Schöffner *) wird zurückgehen können, 1 Stunde lang 1 Th. Substanz mit 5 Th. SO_3 , die durch $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser verdünnt ist, zu kochen; doch habe ich bis jetzt nicht untersucht, ob die Resultate bei Anwendung dieser Methode dieselben sind, als bei Anwendung von stärker verdünnter Säure und längerem Kochen.

Die Behandlung der durch Kochen erhaltenen Flüssigkeit war dieselbe wie früher **): Abscheidung der SO_3 durch Kalkmilch, Filtriren und Auswaschen des Gypses mit heissem Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Volumens, Ausfällung des gelösten Ca durch Oxalsäure, Abscheidung der überschüssigen Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, des gelösten Bleis durch SH und Eindampfen der letzten Flüssigkeit bis auf etwa $\frac{1}{2}$ des Volumens der angewendeten Schwefelsäure.

*) Handwörterbuch der Chemie 8, 1052.

**) Die Journ. 99, 455.

Zersetzungsproducte aus dem Proteinkörper der Lupinen
dem Conglutin.

Man erhält zuerst nach 24stündigem Stehen der eingedampften Flüssigkeit *Tyrosin*; dann, wenn man nach Abfiltriren dieser Substanz etwas weiter concentrirt, nach 1—2 Tagen hauptsächlich *Leucin*; hiernach ist noch etwas Wasser verdampft worden, bei 5—6tägiger Ruhe, eine beträchtliche Menge eines *krystallinischen* mit nicht krystallinischer Substanz gemengten Körpers (3. Ausscheidung). Filtrirt man letztere ab, befreit sie auf dem Filter durch gelindes Drücken mit einem Platinspatel so viel als möglich von der Mutterlauge, wäscht dann mit wenig lauwarmem Wasser, das einen Theil der unkrystallinischen Substanz auflöst, so hinterbleibt ein fast vollkommen weisses Krystallmehl, das in heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die erkaltete Lösung giebt nach längerer Ruhe eine Krystallisation *stark glänzender*, *völlig klarer* durch *sichtiger Krystalle* von rhombischen Formen. Die Substanz dieser Krystalle ist nach ihrem gesammten Verhalten nicht anderes als *Glutaminsäure*, welche ich unter den Zersetzungsproducten des Klebers auffand.

Die Analyse der Säure bestätigte diess; denn es wurden erhalten von

0,289 Grm. Substanz 0,4305 CO_2 und 0,1615 H_2O = 0,1179 C und 0,0179 H .

0,236 Grm. Substanz 0,365 Platin-Salmiak = 0,0228 N .

Die hieraus berechneten Procentzahlen verglichen mit der Berechnung aus der Formel der Säure zeigten fast vollkommene Uebereinstimmung.

	Gef.
C	40,62
H	6,21
N	9,66
O	43,51

Ber. nach der Formel
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
40,81
6,12
9,52
43,45

Aus der von der Glutaminsäure abfiltrirten Mutterlauge lässt sich auch nach weiterer Concentration und nach langer Stehen an festen Substanzen nichts weiter gewinnen; die Behandlung derselben mit starkem und schwachem Alkohol

mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ergab nur unklare Resultate. Da sie noch stark sauer reagirte und kohlensaure Salze, unter heftiger Kohlensäureentwicklung zersetzte, so sättigte ich bei einer neuen Darstellung mit kohlensaurem Baryt und erhielt, als ich dann starken Alkohol hinzufügte, sofort einen *klebrigen seidenglänzenden, bald zu einer sehr zähen Masse erstarrenden Niederschlag*. Aus demselben, der wiederholt in Wasser gelöst und mit Spiritus gefällt wurde, gewann ich nach Abscheidung des Ba mit Schwefelsäure eine *neue Säure*, welche ich auch aus dem *Legumin in derselben Weise dargestellt habe*. Näheres über diesen Körper folgt weiterhin bei dem Legumin.

Die von diesem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeiten scheiden, wenn der Alkohol abdestillirt ist und sie dann hinreichend concentrirt sind, eine nicht bedeutende Menge eines *leucinähnlichen* Körpers ab, der aber, wie ich anzunehmen Grund habe, nicht mit dem Leucin identisch ist. Bei Behandlung der zuletzt übrig bleibenden zähen braunen Masse mit kochendem absoluten Alkohol bleibt der grösste Theil derselben ungelöst, aus der heissen Lösung aber scheidet sich beim Erkalten eine Substanz in voluminösen weissen Flocken ab, welche mit der Materie, die man bei gleicher Behandlung des zähflüssigen unkrystallinischen Restes aus den Kleberproteinstoffen gewinnt und mit dem vorhin erwähnten leucinähnlichen Körper übereinzustimmen scheint. Analysen *dieser* 1) und der *aus Kleber erhaltenen Substanz* 2) gaben die Zusammensetzung:

	1.	2.
Θ	47,03	48,21
H	7,43	7,59
N	18,46	13,02
Θ	32,08	31,18

Diese stimmt annähernd zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}\Theta_2$ oder $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\Theta_4$.

Den unkrystallinischen zähen bräunlichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Rückstand, welcher in verhältnissmässig bedeutender Menge gewonnen wird, habe ich bis jetzt noch gar nicht untersucht.

Zersetzungsproducte des Legumins.

Nach Ausscheidung von Tyrosin und Leucin aus der Zersetzungsflüssigkeit sind andere feste Körper auf keine Weise weder durch Stehen, Abkühlen oder Behandeln mit Alkohol zu gewinnen.

Es gab der bedeutende Rest (von 60 Grm. Erbsen-Legumin circa 28 Grm.) eine schmierige, gelbliche Masse, bei der Analyse, nachdem bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet war 44,42 p.C. C, 7,18 H, 15,66 p.C. N.

Da sie stark sauer reagirte und nach Monate langen Stehen über SO_3 eine nicht unbeträchtliche Quantität einer weissen festen Körpers abgeschieden hatte, so versuchte ich eine Trennung des letzteren und der Säure durch Sättigen der in Wasser gelösten Substanz mit kohlensaurem Baryt und Fällern mit Alkohol. Es entstand hierbei ein schmieriger seidenglänzender, bald zu zäher Masse erstarrender Niederschlag, der, wiederholt aufgelöst und gefällt, das Barytsalz einer neuen stickstoffhaltigen, ohne Zweifel wohl einer Aminosäure, darstellt, und mit dem aus Conglutin der Lupinen in gleicher Weise erhaltenen Körper identisch ist.

Wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes der Baryt mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, die Flüssigkeit dann mit Thierkohle (die durch Behandlung mit Aether von allen löslichen Salzen befreit ist) entfärbt und bis zu geringem Volumen eingedampft, so scheiden sich in der Kälte und bei langsamer Verdunstung des Wassers über Schwefelsäure weisse, rundliche, unkrystallinische, oft ziemlich grosse Knollen, bisweilen zu zusammenhängenden Krusten vereinigt ab. Bei völligem Austrocknen über SO_3 oder auch an der Luft schrumpfen die Krusten und Knollen meist zu einer etwas dem Horn ähnlichen Masse zusammen und sind dann ziemlich hart und etwas spröde.

Diese Substanz hat einen stark sauren Geschmack, zerfällt leicht in wenig Wasser, unter starkem Aufbrausen, löst sich bei langsamer Verdunstung desselben sich immer wieder in Knollen anscheidend. Ich analysirte sie mit folgenden Resultaten bei 100° getrocknet.

1) *Substanz aus dem Proteinkörper der Lupinen.*

0,2013 gaben 0,2835 $\Theta\Theta_2$ und 0,109 $H_2\Theta = 0,0773 \Theta$ und 0,0121 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,006 Asche.

0,375 gaben 0,704 Platin-Salmiak = 0,044 N.

2) *Substanz aus Legumin.*

0,2315 gaben 0,3275 $\Theta\Theta_2$ und 0,1255 $H_2\Theta = 0,0893 \Theta$ und 0,0138 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,0045 Asche.

0,205 gaben 0,384 Platin-Salmiak = 0,02407 N.

Nach Abrechnung der Asche erhält man nun für

	1.	2.	Mittel
Θ	39,59	39,34	39,46
H	6,19	6,09	6,14
N	12,12	11,97	12,04
Θ	42,10	42,60	42,36

Dieser procentigen Zusammensetzung entspricht die Formel $2(C_8H_7NO_3) + \frac{1}{2}H_2\Theta$ oder $2(C_8H_7NO_3) + HO$, welche erfordert

	Ber.	Gef.
Θ	39,50	39,46
H	6,17	6,14
N	11,52	12,04
Θ	42,81	42,36

Diese aber sieht man vom Wasser ab, drückt die *Zusammensetzung* der von Laurent und Gerhardt *) entdeckten *Succinaminsäure* aus, welche im freien Zustande nicht bekannt ist,

Um das Aequivalentgewicht der Säure zu bestimmen, stellte ich das Barytsalz dar, durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt und bestimmte dessen Gehalt an Baryt durch Füllen mit Schwefelsäure. Das Salz bildet nach dem Verdunsten des Wassers eine gummiartige Masse; ich trocknete dasselbe bei 100° so lange, als eine Gewichtsabnahme statt fand, was 5 Tage dauerte. Da sich das Salz hierbei aber etwas braun gefärbt hatte und mit dieser Färbung auch in Wasser löste, so muss wohl auf eine theilweise, wenn auch nicht erhebliche Zersetzung während des Trocknens geschlossen werden.

*) Gerhardt, *Traité de chimie organ.* Tom II, p. 474.

1,534 Grm. des so getrockneten Salzes gaben:

0,617 BaS = 0,363 Ba = 23,66 p.C. Ba.

Die Formel $C_{16}H_{13}BaN_2O_{12}$, aus welcher sich 22,74 p.C. Ba berechnen, würde dem gefundenen Inhalt an Baryum ziemlich gut entsprechen, damit aber erwiesen sein, dass die Säure nicht Succinaminsäure ist, sondern eine Aminsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_{12}(C_8H_{14}N_2O_6)$.

Andere Salze habe ich bis jetzt nicht untersuchen können, ebenso wenig die Zersetzungsproducte der Säure, namentlich die bei Einwirkung von salpetriger Säure, welche für die Entscheidung der Frage, ob die Säure Succinaminsäure ist oder nicht, von Bedeutung sind. Sollte bei späteren Untersuchungen sicher dargethan werden, dass die Säure eine eigenthümliche Substanz ist, würde ich ihr den Namen *Legaminsäure* beilegen. Dieselbe löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich auch aus der concentrirten Lösung erst nach längerer Zeit ab; in starkem Weingeist ist sie auch beim Kochen nicht sehr löslich, leichter in schwächerem, etwa 50—60 procentigen Weingeist und bildet aus solchen in der Hitze gesättigten Flüssigkeiten ausgeschieden kleine durchscheinende Knollen.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche bei Fällung des erwähnten Ba-salzes erhalten wird, giebt nach der Concentration eine bräunliche schmierige Masse, aus welcher bei längerer Ruhe sich noch eine geringe Menge fester Substanz absondert. Die bräunliche weiche Substanz scheint allen Eigenschaften nach mit den ähnlichen Materien aus Kleber und Conglutin der Lupinen übereinzustimmen. Doch muss ich die nähere Untersuchung all dieser Stoffe gegenwärtig auf spätere Zeit verschieben.

XXIV.

Ueber die Glutansäure, das Zersetzungsproduct der
Glutaminsäure durch salpetrige Säure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Die Vermuthung, dass die Glutaminsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_5O_3$ liefere *), welcher der Aepfelsäure homolog ist, hat sich durch weitere Untersuchungen bestätigt.

Zur Gewinnung des Zersetzungsproducts wurde die Glutaminsäure in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und in die Lösung so lange als sich noch reichlich Blasen entwickelten, salpetrige Säure geleitet, entwickelt aus arseniger Säure und Salpetersäure. Darnach sättigte man mit Kreide, dampfte die Kalksalzlösung ein und behandelte den syrupösen Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol. Die hierbei ungelöst gebliebene Substanz wurde wieder in wenig Wasser gelöst, in viel absolutem Alkohol gegossen, wodurch ein weisses Salz in voluminösen Flocken gefällt wurde, mit dem man die gleiche Behandlung, um es von allen Resten salpetersaurem Salz zu befreien, noch einmal wiederholte.

Dieses Kalksalz in der Leere getrocknet, ist eine voluminöse flockige Substanz, leicht löslich in Wasser, unkrystallinisch und gummiartig, wenn die wässerige Lösung langsam verdunstet wird. Die Zusammensetzung desselben ist folgende.

Bei 100° getrocknetes Salz.

0,1765 Grm. gaben 0,1995 CO_2 und $0,062 H_2O = 0,00689 H$.

Der Rückstand dieser Verbrennung im Platinschiffchen **), der frei von CO_2 war, wurde in Salzsäure gelöst und mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak die Kalkerde gefällt; es ergaben sich hiernach 0,0885 kohlenaurer Kalk $= 0,0354 Ca$. 0,3115 Grm. desselben Salzes bei 100° getrocknet, gaben

*) Dies. Journ. 99, 461—462.

**) Um eine vollständige Verbrennung zu erhalten, musste das Platinschiffchen mit der Substanz sehr stark und anhaltend im Luftstrom erhitzt werden.

nach 4stündigem Trocknen bei 134° 0,016 Verlust und 0,155 kohlelsauren Kalk (mit oxalsaurem Ammon gefällt) = 0,062 Ca.

Hieraus berechnet sich:

	1.	2.	Mittel	unter Berücksichtigung der gefundenen 5,13 p.C. Wasser
C . . .	30,82	—	30,82	30,82
H . . .	3,90	—	3,90	3,33
Θ . . .	—	—	45,32	40,76
Ca . . .	19,87	20,06	19,96	19,96
Wasser	—	—	—	5,13

Da das Salz noch 5,13 p.C. Wasser enthält (bei 134°), so entspricht diese Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_6Ca_2O_{10}HO$ welche verlangt

C	30,77
H	3,07
Ca	20,51
Θ	41,02
$H_2\Theta$	4,61

Setzt man zu einer Lösung der glutansauren Kalkerde *essigsäures Blei*, so entsteht ein *weisser, dichter, undeutlich krystallinischer Niederschlag*, der sich *rasch absetzt*. Derselbe ist sehr schwer löslich auch in *kochendem Wasser*. Zur Analyse der Bleiverbindung verwandte ich *ein in kleinen Warzen krystallisirtes Salz*, das ich durch Kochen der freien Säure (mittels Fällung der Kalkerde durch Oxalsäure aus glutensaurem Kalk erhalten) mit kohlelsaurem Blei gewann. Die Säurelösung wurde mit wenig kohlelsaurem Blei kurze Zeit gekocht, dann *rasch filtrirt* und im Wasserbade langsam erkaltet. Aus der noch heissen Flüssigkeit *krystallisirt allmählich die Warzen*. Das Salz war etwas *bräunlich gefärbt*, in Folge einer schwach bräunlichen Färbung der angewandten Säure.

Die Resultate der C- und H-bestimmung in diesem Bleisalz lufttrocken angewandt, sind folgende:

0,4474 Grm. Substanz gaben 0,0269 CO_2 und 0,075 H_2O

0,0734 C und 0,00833 H.

woraus sich berechnen C 16,40, H 1,86.

Diese Zahlen stimmen sehr gut zu der Zusammensetzung des Salzes $C_{10}H_6Pb_2O_{10}HO$:

Ber. nach der Formel		
	Get.	$C_5H_6Pb_2O_{27} \cdot \frac{1}{2}H_2O$
C	16,40	16,57
H	1,86	1,93
Pb	—	—
O	—	—

Kocht man dieses Salz fein gepulvert kurze Zeit mit Wasser, so löst sich nur wenig davon auf, doch scheidet die Lösung, im Wasserbade erkaltend, bald etwas krystallinische Substanz ab.

Wendet man bei Darstellung desselben aus freier Säure auf kohlensaurem Blei Ueberschuss des letzteren an, so entsteht ein *völlig unlösliches basisches Salz*; ich habe, bevor ich dies erkannte, eine beträchtliche Menge der Säure dadurch verloren, dass ich, die Bildung eines leicht löslichen Bleisalzes voraussetzend, den unlöslichen Rückstand wegwarf. Ebenso entsteht eine basische Verbindung, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung des Kalksalzes mit Bleisalz-Lösung fällt; eine solche ist es, welche ich früher bereits analysirt hatte*), um einen Anhalt für die Kenntniss der Zusammensetzung der Säure zu gewinnen.

Ich stellte auch aus wenig Kalksalzlösung durch Fällung mit salpetersaurem Silber unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak etwas *Silbersalz* dar, das sich als käsiger Niederschlag ausschied; diesen filtrirte ich ab und presste ihn, nur mit wenig Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier aus, wuschete zuletzt in der Leere über SO_3 . Es war sehr dunkel und wie die Analyse zeigte, nicht rein. Die Analyse gab die Zusammensetzung

Ber. nach der Formel		
	Get.	$C_5H_6Ag_2O_{25} \cdot \frac{1}{2}H_2O$
C	16,39	16,17
H	1,96	1,88
Ag	54,80	58,22
O	(26,85)	23,73

Die mitgetheilten Analysen lassen wohl nicht zweifeln, dass die aus Glutaminsäure mittelst salpetriger Säure erhaltene Substanz, die der Formel $C_{10}H_8O_{10}$ oder $C_5H_4O_5$ ent-

*) Dies. Journ. 99, 461.

Journ. f. prakt. Chemie. CIII. 4.

sprechende Zusammensetzung hat und eine Säure ist, welche der *Aepfelsäure* homolog ist.

Die freie Säure, aus dem Kalksalz durch vorsichtige Ausfällung des Kalks mit Oxalsäure dargestellt, schmeckte stark und nicht unangenehm sauer, möglichst concentrirt bleibt sie weich und schmierig, nach Monate langem Stehen über SO₂, erst scheinen sich wenige Krystalle zu bilden. Gewöhnlich ist sie durch einen geringen Gehalt anderweiter Producte, etwas bräunlich gefärbt, wird aber durch Behandlung mit Thierkohle farblos. Eine Analyse derselben habe ich wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht ausführen können.

Die jetzt wohl zweifellose Thatsache, dass man von einem Proteinstoffe aus zu einer der Aepfelsäure homologen Säure gelangen kann, dürfte vielleicht einiges Interesse darbieten.

XXV.

Notiz über die Pectinkörper.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Jan. 1868.)

In der Rosskastanie kommen Pectinkörper in nicht unbedeutender Menge vor. Während die Samen keine Pectinsubstanz enthalten, finden wir sie in der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Zweige, in den Kapseln der Früchte und in den Blättern.

Dass die Pectinkörper in keinem nahen Zusammenhange mit den sogenannten Kohlehydraten stehen, geht aus der Untersuchung dieser Körper von Fremy deutlich hervor.

Da über die Beziehungen zu anderen Körpergruppen nichts bekannt ist, hielt ich es für nöthig, einige Versuche anzustellen, um einige Anhaltspunkte in dieser Richtung zu gewinnen.

Ich stellte zur Behandlung mit Kalihydrat eine Portion des Pectinkörpers dar, welcher in der Rinde des Stammes und der Zweige enthalten ist.

Das wässerige Decoct dieser Rinde mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen Niederschlag, der zum Theil in essigsaurehaltigem Wasser löslich, zum Theil darin unlöslich ist. Der unlösliche Theil enthält den Pectinkörper. Um diesen zu gewinnen, zersetzt man den in saurem Wasser unlöslichen Theil des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Dem erkalteten Verdampfungsrückstande setzt man wasserfreien Alkohol zu, wodurch die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, gelblichen Gallerte erstarrt, die man auf einem Leinwandfilter abtropfen lässt, dann auspresst und in wenig siedendem Wasser löst. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol und etwas Salzsäure versetzt und die Gallerte wieder auf ein Leinwandfilter gebracht. Nach dem Abtropfen und Auspressen wird sie wieder in wenig Wasser gelöst und die Fällung durch Alkohol wiederholt. Zuletzt wird die zerriebene Substanz mit einem Gemisch von Alkohol und Aether von etwas Fett befreit.

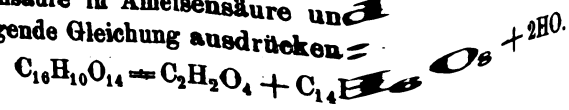
Die so gereinigte Pectinsubstanz wurde mit Kalilauge gekocht, wodurch eine Lösung von metapectinsaurem Kali entstand, in welche Stücke von Kalihydrat eingetragen wurden. Es wurde das Erhitzen in einer geräumigen Silberschale so lange fortgesetzt, bis das Sieden in grossen Blasen aufgehört hatte und die Masse beim Erkalten erstarrte. Diese braune Masse wurde in einem Gemisch von Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Wasser gelöst. Ein Theil des schwefelsauren Kali so wie einige schwarze Flocken schieden sich aus. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit wurde im Sandbade der Destillation unterworfen bis beinahe die Hälfte derselben abdestillirt war. Das Destillat zeigte gegen Quecksilberoxyd und Höllesteinlösung das Verhalten einer Ameisensäurelösung. Der grösste Theil des Destillats wurde mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt, Kohlensäure eingeleitet, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit dem achtfachen Volumen Alkohol versetzt und erwärmt, verwandelte sich in einen Brei von Krystallen von ameisensaurem Baryt. Die von den Kry-

stallen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine anderen fetten Säuren oder sonstigen Substanzen.

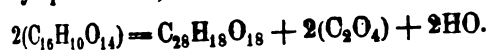
Der Rückstand der Destillation wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte von den Krystallen von schwefelsaurem Kali abfiltrirt und mit Aether geschüttelt, der etwas Alkohol enthielt. Die ätherische Lösung im Wasserbade destillirt, lässt eine braune Masse zurück, die sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löst, die mit Bleizuckerlösung gefällt wurde. Der zuerst fallende Niederschlag ist bräunlich und fast unlöslich in einem Gemisch von Essigsäure und Wasser. Der später fallende Theil ist weniger gefärbt und löst sich in Wasser, das mit Essigsäure versetzt ist, auf. Sowohl das in saurem Wasser unlösliche Bleisalz, als die Lösung des zweiten Salzes in saurem Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Bleisalz, welches in saurem Wasser unlöslich war, gab neben Schwefelblei eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die durch Eindampfen hinreichend concentrirt zu einer Masse von Oxalsäurekrystallen erstarrte. Da ameisensaures Alkali in der Hitze durch Kalihydrat in oxalsaures Salz übergeht, so erklärt sich das Vorkommen der Oxalsäure leicht.

Die Lösung des zweiten Bleisalzes in Essigsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt gab neben Schwefelblei, das als Entfärbungsmittel wirkt, eine schwach gelbliche Lösung, die im Wasserbade zum Trocknen gebracht wurde. Der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, gab nach kurzem Stehen Krystalle einer Säure, die alle Eigenschaften und Reactionen der Protocatechusaure zeigten. Phloroglucin oder andere Producte entstehen bei der Einwirkung des Alkali auf die Metapectinsäure nicht, sie zerfällt geradezu in ameisensaures und protocatechusaures Kali, ein Theil des ameisensauren Salzes geht durch die Einwirkung des überschüssigen Alkali in der Hitze in oxalsaures Salz über.

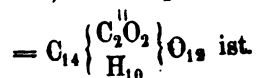
Verdoppeln wir die Formel, welche Fremy für die Metapectinsäure aufgestellt hat, so lässt sich dieses Zerfallen der Metapectinsäure in Ameisensäure und Protocatechusaure durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Erhitzen der Metapectinsäure auf 200° C. erhielt remy Pyropectinsäure, Kohlensäure und Wasser.



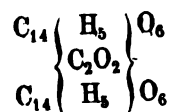
Beide Reactionen lassen keinen Zweifel darüber, dass die Metapectinsäure zwei Aequivalente Kohlenstoff in der Form des Kohlensäureradicales an der Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff enthält, dass ganz abgesehen von der Gruppierung der übrigen Atome, die Metapectinsäure



Das Kohlensäureradical tritt bei dem Erhitzen bis auf 200° C. als Kohlensäure aus, bei der Einwirkung von Kalihydrat verbindet sich C_2O_2 mit KHO_2 zu Ameisensaurem Kali. Neben diesem sollte die Säure $C_{14}H_{12}O_{14}$ entstehen, es zerfällt aber diese in Protocatechusäure und Wasser, $C_{14}H_{12}O_{14} = C_{14}H_4O_6 + 6HO$.

Die Pectinkörper bilden sich also allem Anscheine nach aus Säuren von der Zusammensetzung der Aesciglyoxalsäure ($C_{14}H_8O_6$) unter Aufnahme von Kohlensäure, deren extraradicaler Sauerstoff dabei sich von dem Radicale trennt. Letzteres tritt an die Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff in die Säure ein, während der extraradicaler Sauerstoff der Kohlensäure mit dem verdrängten Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt. Die Aesciglyoxalsäure, deren Phloroglucinverbindung den Gerbstoff der Rosskastanie vorstellt, kann also als das Material angesehen werden, aus welchem in dieser Pflanze die Pectinkörper entstehen.

Diese Bildung ist ganz ähnlich der Bildung der Quercetinsäure aus Aesciglyoxalsäure, bei welcher zwei Wasserstoffäquivalente in zwei Atomen Aesciglyoxalsäure durch das Radical der Kohlensäure ersetzt werden, so dass die Quercetinsäure als



erscheint.

Die Bildung der Pectinkörper scheint hauptsächlich in den Blättern vor sich zu gehen, worauf ich später ausführlicher zurückzukommen Gelegenheit haben werde.

XXVI.

Zur Kenntniss des Methylaldehyds.

Von

A. W. Hofmann.

(Berichte d. Berl. Akad.)

„Der Aldehyd der Methylreihe ist unbekannt“, alle chemischen Lehrbücher melden es, und seit zwanzig Jahren habe ich pflichtschuldigst meinen Zuhörern alljährlich Anzeige davon gemacht. Auch ist es nicht befremdlich, dass man sich kaum bemüht hat, die Bekanntschaft dieses Körpers zu machen. In dem Bilde, welches uns Liebig's Meisterhand von dem Aldehyd *par excellence* entworfen hat, waren sämtliche Glieder der Gattung Aldehyd zum Voraus in vollendeter Schärfe gezeichnet. Es ist gleichwohl nicht zu verkennen, dass dem Aldehyde der Methylreihe nach verschiedenen Richtungen hin ein eigenthümliches Interesse beiwohnt. Eines der einfachsten Glieder der Einkohlenstoffreihe, zwischen dem Grubengas und der Kohlensäure in der Mitte stehend, Uebergangsglied zwischen dem Methylalkohol und der Ameisensäure, je nach der Auffassung Aldehyd oder Aceton bringt die Verbindung CH_3CHO eine grössere Summe von Beziehungen zur Anschauung als irgend ein Aldehyd höher gegliederter Reihen. Allein ganz abgesehen von diesen Verdiensten beansprucht der Methylaldehyd unsere Aufmerksamkeit auch noch aus einem anderen Grunde. Bei der Form, welche die Darlegung der organischen Verbindungen für den Zweck des Unterrichts im Sinne der heutigen Auffassung angenommen hat, bei der unabweisbaren Nothwendigkeit, die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtung zu wählen, gewinnt der einfachste Repräsentant einer Körperklasse eine ganz überwiegende Bedeutung, und es ist desshalb gerade von Denjenigen, welchen Vorträge über

organische Chemie obliegen, die Kenntniss eines so wichtigen Trägers chemischer Anschauungen, wie der Methylaldehyd, nicht selten schmerzlich vermisst worden.

Das Bedürfniss, in meinen Vorlesungen den Begriff der Gattung Aldehyd schon bei Abhandlung der Einkohlenstoffreihe zu entwickeln, hat mich in den letzten Jahren mehrfach Anläufe machen lassen, den Methylaldehyd darzustellen. Allein erst während des letzten Sommers haben diese Versuche zu einem einigermaßen befriedigenden Ergebniss geführt.

Ein Körper von den Eigenschaften des Methylaldehyds bildet sich leicht und sicher, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom auf eine glühende Platinspirale auftrifft.

Der Boden einer starken dreihalsigen Zweiliterflasche bis zur Höhe von etwa 5 Ctm. mit einer Schichte erwärmten Methylalkohols bedeckt. In den einen Hals der Flasche mittelst eines Korks eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit niedergehende Glasröhre befestigt; der zweite Hals trägt an einem lose aufsitzenden Kork die gleichfalls beinahe auf die Flüssigkeit reichende Platinspirale; mit dem dritten Halse endlich steht ein kleiner Kühlapparat in Verbindung. Das untere Ende der Kühlröhre ist in eine zweifach tubulirte Vorlage eingepasst, welche ihrerseits wieder mit ein Paar wassergefüllten Waschflaschen zusammenhängt. Die letzte Waschflasche ist mit einem aspirirenden Wasserhahne in Verbindung, welcher durch das ganze System einen kräftigen Luftstrom saugt. Nun wird die Platinspirale zum Glühen erhitzt und glühend in die dreihalsige Flasche eingeführt. Schon nach einigen Augenblicken giebt sich die flammenlose Verirennung der Methylalkoholdämpfe durch das Auftreten eines stechenden, Nase und Augen reizenden Geruches zu erkennen; gleichzeitig erwärmt sich der ganze Apparat, und nach kurzer Frist rinnen die ersten Tropfen in die Vorlage nieder. Die Methylaldehydbildung ist nunmehr in vollem Gange, und wenn man Sorge getragen hat, den Luftstrom in geeigneter Weise zu reguliren, so lässt sich das Metall stundenlang, ja tagelang bei mässiger Rothgluth erhalten, und man kann leicht 50 bis 100 Grm. eines reichlichen Mengen Methylaldehyd enthaltenden Destillats gewinnen.

Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu aspiriren, kann man ihn zweckmässig auch durch einen Blasebalg in Bewegung setzen. Ich habe mich zu diesem Ende mitunter des Blasebalgs, einer guten Glasbläserlampe bedient. Diese Disposition ist besonders zu empfehlen, wenn man den Versuch in einer Vorlesung zeigen will. Man hat alsdann den Luftstrom mehr in der Gewalt und kann durch kräftiges Treten des Blasebalgs die Platinspirale ihrer ganzen Länge nach zum lebhaften Erglühen bringen. Es ist mir indessen bei so geleiteten Versuchen gelegentlich vorgekommen, dass das Gasgemenge in der Glasflasche explodirt ist. Der ganze Schaden hat aber alsdann darin bestanden, dass die Platinspirale aus dem Apparate herausgeschleudert wurde.

Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hat, besitzt alle Eigenschaften, die man einer Lösung von Methylaldehyd in Methylalkohol zuzuschreiben berechtigt ist. Mit ein Paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und mit Silbernitrat versetzt, liefert sie schon bei mässigem Erwärmen einen tadellosen Silberspiegel, der wo möglich noch sicherer und leichter erscheint als bei dem Aethylaldehyd. Die Metallreduction findet hier in Folge zweier nach einander auftretenden Reactionen statt; zunächst wird der Aldehyd in Ameisensäure verwandelt, alsdann geht die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser über.

Erhitzt man das aldehydartige Destillat mit einigen Tropfen fixen Alkalis zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, nimmt eine gelbe Farbe an, und bald scheiden sich gelbbraune Oeltropfen aus, deren Geruch lebhaft an den des Aethylaldehydharzes erinnern.

Könnte nach den mitgetheilten Beobachtungen auch wohl nicht füglich bezweifelt werden, dass hier in der That ein Methylaldehyd vorlag, so schien es doch unabweislich geboten, die Bildung dieses Körpers durch einige Zahlen zu fixiren. Da, mit den Ferien vor der Thüre, nur wenig Aussicht vorhanden war, eine hinreichende Menge Material zu gewinnen, um den Methylaldehyd, der wohl gasförmig oder wenigstens ausserordentlich flüchtig sein wird, darzustellen, so musste ich mich für den Augenblick damit begnügen, denselben in

einem charakteristischen, leicht analysirbaren Abkömmlinge zu fassen. Die Schwerlöslichkeit und das grosse Krystallisationsvermögen, welches den Sulfaldehyd der Aethylreihe auszeichnet, mussten meine Aufmerksamkeit der Schwefelverbindung zuwenden.

Leitet man durch das aldehydhaltige Destillat einen Strom von Schwefelwasserstoff, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers. Lässt man die gesättigte Lösung einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst grössere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weisser verfilzter Krystallnadeln. Diese Krystalle schmelzen bei 218° und verflüchtigen sich ohne Zersetzung. Sie sind sehr schwer löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch etwas mehr in Aether. Für die Analyse wurden dieselben, um möglicher Weise beigemengten Schwefel zu entfernen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigten, dass die weissen Krystalle, wie diese nicht anders zu erwarten war, in der That die Zusammensetzung des Sulfaldehyds der Methylreihe



besitzen. Die Erzeugung dieses Körpers durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Oxydationsproduct des Methylalkohols muss jeden Zweifel über das Vorhandensein einer entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung in diesem Producte verbannen.

Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicher Weise ein Aldehyd von höherem Molekulargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass ein Körper von der Zusammensetzung CH_3S ,

dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Herrn Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefasst worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind.

 XXVII.

Notizen.

1) Ueber den Sylvin (Chlorkalium) von Kalusz in Galizien.

Von

G. Tschermak.

Seitdem die an Kalisalz reichen Schichten, welche das Steinsalzlager zu Stassfurt bedecken, zu industriellen Zwecken ausgebeutet werden und nachdem der genetische Zusammenhang zwischen dem Steinsalz und den Kalisalzen erkannt war, entstand die Frage, ob nicht auch an anderen Orten Kalisalze mit Steinsalzlagern in Verbindung vorkommen. Beide Salzbildungen, das Steinsalz sowie die Abraumsalze, stammen indirect aus dem Meere. Auf dem Grunde eines Salzsees haben sich zuerst Gyps und Steinsalz, als die schwerer löslichen Salze, gebildet, während das Magnesiasulfat sowie das Doppelsalz Chlorkalium-Chlormagnesium (der Carnallit) erst beim völligen Eintrocknen zum Absatze kamen. Günstige Umstände, eine rasche Bedeckung, schützten diese zerfliesslichen Salze vor der Auflösung. So wurde die Theorie des Stassfurter Salzlagers von F. Bischof und O. Volger ausgesprochen. Nach dieser war zu vermuthen, dass auch bei manchen anderen Steinsalzbildungen die gleichen Umstände den Absatz und die Erhaltung der Kalisalze begünstigt haben könnten.

Herr Margulies verfolgte den Gedanken weiter, fand noch im selben Jahre einen Kaligehalt in den Salinenproducten von Kalusz und überzeugte sich, dass eine nicht unbe-

entende Menge von Chlorkalium in diesem Salzwerke vorkomme. G. Rose hat in dem blauen Salze von Kalusz schon Sylvin beobachtet.

Der Sylvin kommt bei Kalusz im Hangenden des oberen Salzthonlagers vor und bildet im Gemenge mit wenig Steinsalz und Gyps blauliche und gelbrothe Parthien. Der Sylvin, weder durch das Aussehen noch durch die Spaltbarkeit vom Steinsalz verschieden, ist bisher oft für letzteres gehalten worden. In den blaulichen Parthien bildet der Sylvin fast farblose, durchsichtige und nur schwach milchig getrübtete Körner oder unvollständige Krystalle von öfters 1 Zoll Grösse. Dazwischen liegen blaue, wie abgenagt aussehende Steinsalzkörner. Die mikroskopische Untersuchung zeigt im klaren Sylvin viele sehr kleine abgerundete Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen. Die letzteren entlassen bei der Auflösung das Gas in Bläschenform. Ein klares Spaltungsstück wurde chemisch untersucht. Es wurde durch den Spectralapparat nur eine kleine Menge von Natrium neben dem Kalium erkannt, ferner wurde der Chlorgehalt zu 47,73 p.C. bestimmt, woraus sich

99,39 Chlorkalium und

0,61 Chlornatrium

100,00

vernehmen.

Das gelbrothe Kalisalz besteht aus fast wasserhellen Körnern, die jedoch wiederum kleine abgerundete blaue Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen einschliessen, öfter am Rande oft eine braune Färbung zeigen. Bei der Auflösung entwickelt sich Gas und hinterbleibt ein gallertartiger brauner Rückstand, der wohl organischen Ursprungs ist.

Zum Vergleiche wurde auch der Sylvin von Stassfurt untersucht, welcher eine milchige Trübung zeigt. Als Ursache derselben fanden sich auch hier viele kleine rundliche Einschlüsse von Steinsalz und kubische Gasporen.

Der Sylvin des Stassfurter Salzlagers ist, wie F. Bischof gezeigt hat, aus dem Carnallit entstanden und diess erklärt die abnorme Erscheinung, dass das Chlorkalium, welches bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich ist als das Stein-

salz und der Carnallit, dennoch im Bereiche des Carnallit und im Hangenden des Steinsalzes vorkommt. Das Auftreten der abgenagt aussehenden Steinsalzwürfelchen im Sylvit kommt daher, dass diese Krystalle bereits im Carnallit fertig gebildet lagen. Als nun Wasser hinzutrat und den Carnallit zerlegte, kam das Chlorkalium zur Krystallisation und umschloss die Steinsalzkrystälehen. Das Chlormagnesium wurde weiter geführt.

So ist nun auch die Bildung des Sylvit in Kalusz zu erklären. So viel die bisherigen Nachrichten ergeben, findet sich dort kein Carnallit mehr. Derselbe ist entweder durchwegs zerlegt worden, oder er ist vielleicht nur noch in tieferen Horizonten erhalten. (Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

2) Ueber das Verhalten des Kobaltchlorürs zum Wasser und die Farbenänderungen der Kobaltoxydulverbindungen in der Wärme.

Herr Dr. Josef Bersch giebt in einer der Wiener Akad. vorgelegten Abhandlung Nachricht über die Existenz von drei Hydraten des Kobaltchlorürs, welcher eine Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindungen folgt. Die Farbenänderung von roth in blau beim Erwärmen der Hydrate des Kobaltchlorürs ist nicht die Folge von Bildung des wasserfreien Salzes, wie bisher angenommen wurde, sondern sie tritt bei völlig ungeänderter chemischer Zusammensetzung schon bei sehr niedriger Temperatur ein, worüber der experimentelle Beweis angegeben wird. Das Hydrat mit 6 Aeq. Wasser ändert mit der Farbe gleichzeitig die Krystallform. Die Farbenänderung findet auch bei selbst verdünnten Lösungen und auch bei vollkommen wasserfreien Verbindungen des Kobaltoxyduls statt. Vf. ist der Ansicht, dass bei dem Blauwerden der Verbindungen des Kobaltoxyduls dasselbe in eine andere Modification übergehe, welche keine rothen, sondern blaue Salze bildet, und diese bei gewissen Verbindungen nur in der Hitze, bei anderen auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen können. Besonders günstig wirkt hierbei das Vorhandensein eines basischen Körpers.

(Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

3) Die vorläufigen Resultate einer chemischen Untersuchung
des Milchsaftes der *Antiaris toxicaria*

von Dr. J. E. de Vry und Dr. E. Ludwig sind der Wiener Akademie vorgelegt worden.

Der von der Provinz Banjuwanjie im südöstlichen Theile der Insel Java herstammende Milchsaft ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche, sein spec. Gew. = 1,06. Beim Abdampfen zur Trockene hinterlässt er 37,9 p.C. eines dunklen Harzes.

Die Verarbeitung des eingedampften Milchsaftes geschah durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Steinöl (vom Kochpunkte 56—60° C.) und absolutem Alkohol, dabei blieben in diesen Flüssigkeiten etwa 47 p.C. ungelöst.

Der Auszug mit Steinöl enthält: ein krystallisirtes und ein amorphes Harz, einen kautschukartigen Körper, Fett (enthaltend Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure).

Der alkoholische Auszug enthält: Antiarin, eine organische Säure und einen zuckerartigen Körper.

Der unlösliche Rückstand besteht zum grössten Theile aus einem Eiweisskörper, wahrscheinlich Pflanzencasein.

Seiner chemischen Natur nach ist das Antiarin ein Glykosid, es zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in ein gelbes Harz und Zucker.

Zusammensetzung im Mittel von fünf Analysen:

C	61,2
H	8,1
O	30,7
	<hr/> 100,0

Das krystallisirte Antiarharz, welches in federartig verzweigten seidenglänzenden Krystallen aus seinen Lösungen erhalten wird, unterscheidet sich sowohl in seinen chemischen als physikalischen Eigenschaften von dem durch Mulder als Antiarharz beschriebenen Körper.

Zusammensetzung im Mittel von drei Analysen:

C	83,9
H	11,9
O	4,2
	<hr/> 100,0

(Anz. d. Wien. Akad.)

4) Ueber die Gallenfarbstoffe.

Professor Dr. Maly in Olmütz hat der Wien. Akad. den ersten Theil seiner Untersuchungen hierüber mitgetheilt.

Es wird darin zunächst das Material erörtert, die Darstellung des Cholepyrrhins und dessen Eigenschaften beschrieben, und für letzteres die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestätigt.

Das Cholepyrrhin giebt eine Verbindung mit Wasser, ein eigenthümliches Hydrat, das nur bei niedriger Temperatur existirt.

Ausführlich wird die Biliverdinbildung erörtert und gezeigt, dass es namentlich drei Reihen von Reagentien giebt, unter deren Einfluss das Cholepyrrhin in Biliverdin übergeht; diese sind: 1) Säuren, 2) Alkalien, 3) Brom und Jod. Die beiden ersten bedingen die Biliverdinbildung durch directe Aufnahme von Sauerstoff; Brom und Jod wirken oxydirend auf Cholepyrrhin wie sonst durch Wasserzerlegung. Es wird durch eine Reihe von Versuchen dargethan, dass es bei Einwirkung der zwei ersten Reihen von Reagentien wirklich der atmosphärische Sauerstoff ist, welcher aufgenommen wird, und dass diese Menge 1 Atom beträgt. Ausserdem wirken oxydirend auf Cholepyrrhin Platinschwamm und Bleisuperoxyd, und bewirkt namentlich letzteres sehr rasch die Umwandlung von Cholepyrrhin in Biliverdin.

Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Biliverdins sind ausführlich untersucht; die Formel desselben ist entweder $C_{16}H_{18}N_2O_4$ oder $C_{16}H_{20}N_2O_5$, je nachdem ausser dem Sauerstoff auch noch ein Molekül Wasser aufgenommen wird oder nicht. Sie konnte wegen Mangels an Material noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Von grossem Interesse ist die Einwirkung des Broms in verdünnter alkoholischer Lösung auf das Cholepyrrhin; dieselbe bleibt nämlich nicht bei der Bildung von Biliverdin stehen, sondern giebt weiterhin prachtvoll gefärbte blaue, violette und rothe Körper und schliesslich eine weinrothe Flüssigkeit, also Körper von jenen Eigenschaften, wie sie bei der Gallenfarbprobe die verschiedenen Ringe bildend von oben herab einander folgen. In dieser Reaction hat man demnach

in werthvolles Mittel, die weiteren Oxydationsproducte des Cholepyrrhins zu fixiren und in grösserer Menge rein darzustellen. Dass diese verschiedenartigen Körper wirklich eine ehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe bilden, wurde constatirt durch die Untersuchung des Endproductes, das um viel sauerstoffreicher ist, als die beiden ersten Glieder, das Cholepyrrhin und Biliverdin.

Die Bromwirkung bildet zugleich ein empfindliches Reagens auf die Gallenfarbstoffe und gestattet den Farbenwechsel der Gmelin'schen Probe im Grossen einem ganzen Auditorium zu demonstrieren.

Ferner werden noch die Absorptionsspectren der Gallenfarbstoffe (Cholepyrrhin und Biliverdin) beschrieben.

(Anz. d. Wien. Akad.)

5) Das Diamylamin und Triamylamin

erhält man nach D. Silva (Compt. rend. t. 64, p. 1299) gleichzeitig neben Amylamin bei der Bereitung des letzteren nach dem von Würtz *) angegebenen Verfahren. Nachdem bei 10° das Amylamin übergegangen ist, steigt der Siedepunkt schnell bis auf 178°, bei welcher Temperatur eine ölige Flüssigkeit übergeht von schwachem Ammoniakgeruch, die so wenig in Wasser löslich ist, dass rothes Lakmuspapier kaum gelblich wird. Die Flüssigkeit löst sich in Alkohol und Aether und giebt mit verdünnter Salzsäure eine weisse Masse. Bei 10° hat sie das spec. Gew. 0,7825. Die Analyse zeigte, dass die Flüssigkeit aus Diamylamin bestand, das Platindoppelsalz bildet gelbrothe rhombische Krystalle, die wenig in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Golddoppelsalz bildet citronengelbe Blättchen, schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Sowohl Platin- als auch das Goldsalz geben bei der Analyse dem Diamylamin entsprechende Zahlen.

Nachdem bis 180° das Diamylamin übergegangen war, stieg das Thermometer bis auf etwa 205°, wobei eine dem Diamylamin in den Eigenschaften ähnliche Flüssigkeit über-

*) Dien. Journ. 48, 241.

ging. Auch ihre chlorwasserstoffsäure Verbindung gab mit Platinchlorid eine krystallisirte Verbindung. Da die Zahlen, welche bei der Analyse der beiden Substanzen erhalten werden, ziemlich mit der Formel des Triamylamin übereinstimmen, so glaubt der Vf., dass diese Flüssigkeit unreines Triamylamin darstellt.

6) Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in Düngemitteln

gibt A. Baudrimont einige Notizen (Compt. rend. t. 64, p. 1279). Löst man die Asche von peruanischem Guano in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Filtriren durch Ammoniak, so erhält man allen Kalk als dreibasich phosphorsaures Salz; dagegen kann noch Phosphorsäure aus Mangel an Kalk in Lösung bleiben, wie man sich durch folgende Probe überzeugen kann. Filtrirt man nämlich die ammoniakalische Flüssigkeit und fügt zu dieser etwas salpetersauren Kalk, so entsteht von Neuem ein Niederschlag von dreibasich-phosphorsaurem Kalk. Man muss also bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Peruguano als dreibasische Kalkverbindung stets ein Kalksalz zufügen, bevor man mit Ammoniak fällt.

Der Peruguano enthält flüchtiges kohlensaures Ammoniak, welches sich, wie man durch die Stickstoffbestimmung findet, beim Trocknen des Guano verflüchtigt. Enthält der gewöhnliche Guano 0,16 Stickstoff, so enthält der getrocknete nur etwa 0,12.

Die Kenntniss dieser Thatsache ist für den Landwirth von Nutzen, welcher diesen Stickstoff durch Zusatz von schwefelsauren Kalk zum Guano fixiren kann. Kohlensaures Ammoniak und schwefelsaurer Kalk zersetzen sich gegenseitig und das entstehende schwefelsaure Ammoniak ist nicht flüchtig.

XXVIII.

Ueber eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile.

Von

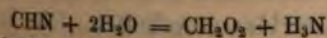
A. W. Hofmann.

(Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch.)

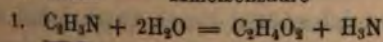
I.

Wenn wir uns die typische Umbildung, welche die Blausäure unter dem Einflusse des Wassers erleidet, in ihren Homologen vollzogen denken, so lässt sich annehmen, dass dieselbe in zwei wesentlich von einander verschiedenen Formen auftreten könne.

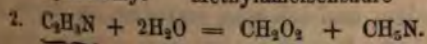
In dieser typischen Reaction sehen wir das Blausäuremolekül die Elemente des Wassers sich aneignen, um schliesslich in Ameisensäure und Ammoniak überzugehen, und es wird daher die kohlenstoffhaltige Atomgruppe, welche wir in den Homologen der Blausäure als Wasserstoff vertretend aufassen, in der Spaltung dieser Homologen in Verbindung, entweder mit der Ameisensäure oder mit dem Ammoniak aus dem Molekül austreten müssen. Um ein Beispiel anzuführen: bei der Umbildung des einfachsten Homologen der Blausäure, des Cyanmethyls, unter dem Einflusse des Wassers kann die Methylgruppe entweder in der Form von Methylameisensäure, d. h. Essigsäure, oder aber in der Form von Methylammoniak oder Methylamin ausgeschieden werden. Die Beziehung beider Reactionen zur Umbildung der Blausäure selbst und ihre Abweichungen von einander spiegeln sich in folgenden Gleichungen:



Blausäure Ameisensäure



Cyanmethyl Methylameisensäure



Cyanmethyl Ameisensäure Methylamin

Die erste dieser beiden Umbildungsweisen ist den Chemikern aus zahlreichen Beispielen bekannt. Man beob-

achtet sie in der Gruppe der Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, deren Entdeckung wir Pelouze, deren genauere Erkenntniss wir den Arbeiten von Kolbe und Frankland einerseits und den Untersuchungen von Dumas, Malaguti und Le Blanc andererseits verdanken.

Einige Versuche, mit welchen ich in den letzten Wochen beschäftigt gewesen bin, haben mir gezeigt, dass auch die zweite Umbildungsweise nicht weniger häufig vorkommt, obwohl sie bis jetzt von den Chemikern kaum beobachtet worden ist.

Ich finde nämlich, dass einem jeden der bisher bekannten Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, ein zweiter Körper von ganz gleicher Zusammensetzung aber durchaus verschiedenen Eigenschaften entspricht und dass sich diese neuen Körper unter dem Einflusse des Wassers scharf nach der in der letzten Gleichung verzeichneten Reaction umsetzen.

Ein glücklicher Versuch hat mich zu der Entdeckung dieser eigenthümlichen Körpergruppe geführt. In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungsweisen so lehrreiche Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Herr Cloëz kennen gelehrt hat. Diese Bildung geht aber, wenn die beiden Körper allein aufeinander wirken, nur bei hoher Temperatur und unter Druck mit Sicherheit von Statten. Um sie abzukürzen und für einen Vorlesungsversuch umzugestalten, hatte ich, damit die gebildete Blausäure fixirt werde, die Mischung mit etwas Kali versetzt und war erfreut, schon nach einmaligem Aufkochen aus der Lösung eine reichliche Fällung von Berlinerblau zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich auf diese Weise die Verwandlung des Ammoniaks vollendet, liess mich später diesen Versuch mit verschiedenen Ammoniakabkömmlingen, und zumal mit mehreren Monaminen wiederholen, und ich war erstaunt, in einem jeden Falle eine sehr lebhaft Reaction eintreten zu sehen, in welcher sich Dämpfe von höchst eigenthümlichem, fast überwältigenden, mehr oder weniger an Blausäure erinnernden Geruch entwickelten. Nach einigen Versuchen gelang es mir diese Körper

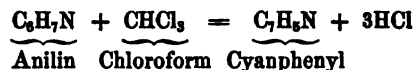
isoliren. Die so gebildeten Verbindungen sind die Isomeren der bisherigen Nitrile.

Bei der Masse von Verbindungen, welche diese Versuche in Aussicht stellten, schien es vor Allem wichtig, die neue Reaction in einer speciellen Reihe durch genaue Versuche zu präcisiren. Wegen der Leichtigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, sowie aus alter Vorliebe habe ich die Versuche zunächst in der Phenylreihe ausgeführt. Darstellung und Haupteigenschaften des Phenylkörpers mögen hier kurz Platz finden.

Cyanphenyl. Eine Mischung von Anilin, Chloroform und einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat liefert bei der Destillation eine Flüssigkeit von penetrantem, aromatischen Geruche. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit erzeugen auf der Zunge einen höchst charakteristischen bitteren Geschmack und üben, wie die Blausäure, besonders im Schlunde eine erstickende Wirkung aus. Wird diese Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht zunächst Alkohol und Wasser über, und es wird schliesslich ein Oel gewonnen, welches neben dem neuen Producte immer noch eine grosse Menge von Anilin enthält. Durch Behandlung mit Oxalsäure wird letzteres in Oxalat verwandelt, nach dessen Abscheidung der verbleibende Körper als braunes Oel zurückbleibt. Durch Kalihydrat entwässert und durch Destillation gereinigt, stellt sich dasselbe als eine bewegliche, im durchfallenden grünlich gelblich, im auffallenden Lichte blaue Flüssigkeit dar. Die Farbe ist selbst bei der Destillation im Wasserstoffstrom permanent. Die Analyse des blauen Oeles führt genau zu der Formel:

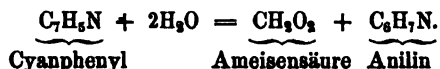


Der Körper hat also die Zusammensetzung des von Fehling entdeckten Benzonitrils, mit dem es aber kaum eine einzige Eigenschaft gemein hat. Ich will das Oel, um es von Benzonitril zu unterscheiden, provisorisch mit dem Namen *Cyanphenyl* bezeichnen, ohne im Augenblicke irgend welche Ansicht über seine Constitution aussprechen zu wollen. Die Bildung des Cyanphenyls aus Anilin und Chloroform ist eine sehr einfache und in der Gleichung

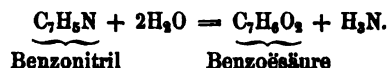


gegeben.

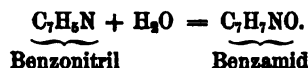
Das Cyanphenyl lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei der Destillation erhält sich die Temperatur eine kurze Zeit lang constant bei 167°, welche Temperatur als der Siedepunkt des Cyanphenyls gelten darf, dann steigt das Quecksilber im Thermometer rasch bis auf 230°; es destillirt eine braune nicht mehr riechende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen, durch Alkohol leicht zu reinigenden, allein noch nicht untersuchten Krystallmasse erstarrt. Das Cyanphenyl zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es sich mit anderen Cyaniden vereinigt; besonders schön krystallisirt die Verbindung, welche es mit dem Cyansilber bildet. Höchst charakteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren. Während es von den Alkalien kaum angegriffen wird, verändert es sich schon bei der Berührung selbst mit verdünnten Säuren; bei der Einwirkung concentrirter Säure geräth die Mischung ins Sieden, und die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur noch Ameisensäure und Anilin.



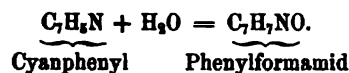
Das isomere Benzonitril wird, wie bekannt, von Säuren nur langsam angegriffen, durch Alkalien aber rasch in Benzoëssäure und Ammoniak verwandelt.



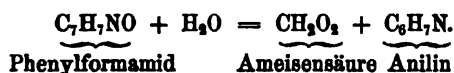
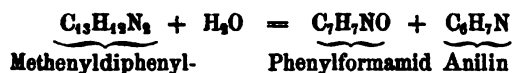
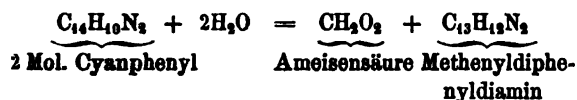
Der Uebergang des Benzonitrils in Benzoëssäure, sowie überhaupt die Umbildung der Nitrile in die zugehörigen Ammoniaksalze findet nicht in *einem* Sprunge statt. Durch Fixirung von einem Wassermolekül verwandelt sich das Benzonitril in Benzamid.



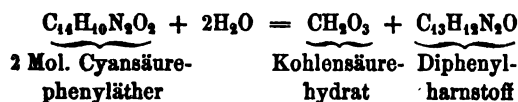
Entsprechende Mittelglieder fehlen auch in der isomeren Reihe nicht. In dem vorliegenden Falle tritt das wohlbekannte Phenylformamid oder Formanilid als Zwischenglied auf:



Allein neben dem Phenylformamid figurirt in dieser Reihe ein zweites Zwischenproduct, welches unter den Abkömmlingen des Benzonitrils noch nicht nachgewiesen wurde *). Es ist diess die schon vor längerer Zeit von mir unter dem Namen *Methenyldiphenyldiamin* beschriebene, wohl charakterisirte organische Base, welche sich als eine Verbindung von Cyanphenyl mit Anilin auffassen lässt. Die Veränderungen, die das Cyanphenyl unter der Einwirkung des Wassers erleidet, vollenden sich demnach in folgender symmetrischen Reihenfolge:

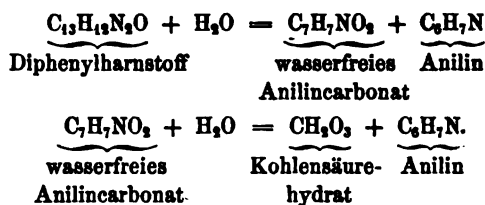


Ein Blick auf diese Reihe von Formeln zeigt, dass sich die Auflösung des Cyanphenyls in völlig analoger Weise abwickelt wie die des Cyansäurephenyläthers, welche ich schon vor längerer Zeit untersucht habe.



*) In seiner letzten Arbeit hat sich Gerhardt mit der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide beschäftigt. Unter den von ihm dargestellten Verbindungen, welche in den von Cahours veröffentlichten hinterlassenen Fragmenten beschrieben sind, ist ein durch Behandlung von Benzanilid mit Phosphorpentachlorid gewonnenes Chlorid $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NCl}$. Durch die Einwirkung des Ammoniaks verwandelt sich dieses Chlorid in einen krystallinischen Körper. Es kann kaum bezweifelt werden, dass dieser Körper die dem Methenyldiphenyldiamin isomere Verbindung darstellt:





Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich das Chloroform auf Aethylamin, Amylamin und Toluidin habe einwirken lassen und bei diesen Versuchen, wie zu erwarten stand, ganz analoge Erscheinungen beobachtet habe. Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die Ergebnisse dieser Versuche zu machen. Ueberhaupt stellt die Einwirkung des Chloroforms auf andere Aminklassen, namentlich auf die Diamine und Triamine, sowie auf die entsprechenden Amide und vielleicht selbst auf einige der natürlichen Alkaloide eine reiche Ernte neuer Verbindungen in Aussicht. Endlich wird sich die neue Reaction auch wohl mit den höheren Homologen des Chloroforms ausführen lassen.

Die Erforschung einiger Glieder dieser Kette von Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften die Theorie im Voraus bezeichnet, beabsichtige ich zum Gegenstande einer besonderen Abhandlung zu machen.

II.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich die Akademie auf eine neue Klasse von Körpern gelenkt, welche sich unter geeigneten Bedingungen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine bilden. Ich habe ferner etwas umfassendere Angaben über ein Glied dieser neuen Klasse, über das Cyanphenyl mitgetheilt, dessen Studium mich bisher fast ausschliesslich in Anspruch genommen hat.

Seitdem habe ich mich etwas näher mit diesen Körpern beschäftigt, welche mir in der That in dem Maasse lieber geworden sind, als sich meine Bekanntschaft mit ihnen erweitert hat.

Ans einem scharfgezeichneten Bildungsprocesse hervorgehend, von ganz unerwarteten Eigenschaften, stabil unter

gewissen Verhältnissen, veränderlich unter anderen, durch eine Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, wie sie nicht mannigfaltiger gedacht werden kann, vereinigen diese Körper alle Bedingungen, welche zu einer umfassenderen Arbeit einladen.

Ich befinde mich also auf der Schwelle einer längeren Untersuchung und muss die Akademie um Erlaubniss bitten, ihr die Ergebnisse derselben fragmentarisch und in der Reihenfolge mittheilen zu dürfen, in welcher sie sich bieten werden.

Cyanäthyl. Nachdem ich in der Phenylreihe die allgemeinen Charaktere der Reaction festgestellt hatte, musste sich meine Aufmerksamkeit naturgemäss der Aethylreihe zuwenden.

Zu diesem Ende war vor Allem Aethylamin in grösserer Menge zu beschaffen.

Glücklicherweise stand mir hier, wie so oft in früheren Fällen, die Mitwirkung meines Freundes, des Herrn E. C. Nicholson in London zur Seite. Mit einem Interesse an meinen Untersuchungen, für welches ich ihm nicht genug dankbar sein kann, hat Herr Nicholson in einem seiner grossen Autoclaven nicht weniger als 20 Kilogramm Jodäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und die in diesem Process gebildeten Aethylammoniumsalze zu meiner Verfügung gestellt. Trennung und Reinigung dieser Salze lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen *).

So war ich denn durch die glückliche Allianz der Wissenschaft und Industrie, welche unsere Zeit bezeichnet, im Stande, die Versuche in der Aethylreihe in ziemlich grossem Maassstabe auszuführen.

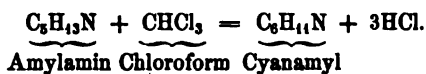
Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aethylamin

*) Bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers, welche Herr Carrington Bolton aus New-York im hiesigen Laboratorium für mich hat ausführen wollen, erhält man das Aethylamin in der Form des schönkrystallisirten Diäthyltoxamids. Ich bewahre das Aethylamin gewöhnlich in Gestalt dieser Oxalylverbindung auf. Für den vorliegenden Fall war es nur nöthig, diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung zu destilliren, um die für den Versuch erforderliche alkoholische Lösung von Aethylamin zu erhalten.

mit Chloroform und giesst die Mischung in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und es destillirt ein Körper, dessen Geruch Alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat. Das Destillat enthält neben dem riechenden Körper noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser, und es bedarf einer grossen Reihe von Destillationen, um das Cyanäthyl aus diesem Gemenge zu isoliren. Da letzteres ziemlich flüchtig ist, so wird das häufige Fractioniren eine sehr peinliche Operation, und mehr als einmal, während ich mich mit diesen Versuchen beschäftigte, ist mein Laboratorium beinahe unzugänglich gewesen. Mit dem Thermometer auf 30° schien es zweckmässig, diese Untersuchung für den Augenblick zu unterbrechen und die Reindarstellung des Cyanäthyls auf eine kühlere Jahreszeit zu verschieben.

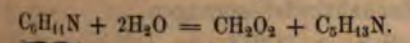
Ich war gleichwohl begierig, ein dem Cyanäthyl homologes Glied dieser Körpergruppe schon jetzt im Zustande der Reinheit zu gewinnen, um seine Eigenschaften mit denen des Cyanphenyls zu vergleichen. Die glücklichen Grenzen zwischen denen die Siedepunkte der Amylverbindungen liegen, liess mich den Versuch in der Amylreihe wiederholen.

Cyanamyl. Das Amylamin erleidet in der That unter dem Einflusse des Chloroforms genau dieselbe Umwandlung, welche ich bei dem Anilin beobachtet habe. 1 Mol. Amylamin und 1 Mol. Chloroform enthalten die Elemente von 1 Mol. Cyanamyl und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure.



Das Cyanamyl ist eine farblos-durchsichtige, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von bewältigendem aromatischen aber gleichzeitig an Blausäure erinnernden Geruch. Der Dampf besitzt in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls die Eigenschaft, auf der Zunge einen unerträglich bitteren Geschmack und im Schlunde eine kratzende, erstickende Empfindung hervorzurufen. Das Cyanamyl lässt sich ohne Zersetzung destilliren; sein Siedepunkt

egt bei 137°, also beiläufig 8° niedriger als der Siedepunkt des ihm isomeren Capronitrils. Auch der Siedepunkt des Cyanphenyls ist niedriger als der des mit ihm isomeren Benzonitrils. In seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren gleicht das Cyanamyl ebenfalls dem Cyanphenyl. Von den Alkalien wird es nur wenig angegriffen, von den Säuren augenblicklich verändert. Mit concentrirter Salzsäure erfolgt die Reaction mit explosiver Heftigkeit. Nach dem Aufsieden enthält die Flüssigkeit nur noch Amylamin und Ameisensäure.



Cyanamyl Ameisensäure Amylamin

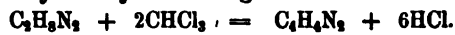
Um diese Gleichung durch eine Zahl zu fixiren, habe ich die Reaction durch verdünnte Schwefelsäure eingeleitet, die Ameisensäure überdestillirt und zunächst in das Natriumsalz und endlich in das Silbersalz verwandelt. Der Rückstand in der Retorte lieferte auf Zusatz von Alkali eine reichliche Menge Amylamin, dessen Natur durch die Analyse des Platinsalzes, dessen Identität mit der aus dem Amylcyanat entstehenden Base durch die Bestimmung des Siedepunktes festgestellt wurde. Allein auch hier wie in der Phenylreihe findet der Uebergang nicht direct statt; es existiren die dem Phenylformamid und dem Methenyldiphenyldiamin entsprechenden Verbindungen; ich habe sie indessen noch nicht im Zustande der Reinheit darstellen können.

Dem in der vorstehenden Notiz beschriebenen Körper habe ich bis auf Weiteres den Namen *Cyanamyl* beigelegt. Derselben Namen hat bisher auch die durch die Einwirkung von amylschwefelsaurem Kalium auf Cyankalium entstehende Verbindung getragen. Da jedoch der letztere Körper in Folge seiner Spaltung in Capronsäure und Ammoniak mit Recht nach den Namen *Capronitril* beansprucht, so glaubte ich vor der Hand wenigstens das neue Product durch den Namen *Cyanamyl* unterscheiden zu dürfen.

Mit der Untersuchung des Cyanamyls und Cyanphenyls war die Bildung einer Gruppe von mit den Nitrilen isomeren Verbindungen sowohl für die gewöhnlichen Alkohole als auch für die Phenole festgestellt. Ich habe für den Augenblick

das Studium der anderen Glieder dieser Gruppe nicht weiter verfolgt, da andere ungleich interessantere Fragen auf Beantwortung harren.

Die Existenz einer neuen der Cyanwasserstoffsäure homologen Reihe von Verbindungen stellt die Existenz auch einer dem Cyan homologen Gruppe von Körpern in Aussicht. Die Bildung dieser Verbindungen muss in ganz ähnlicher Weise erfolgen, wenn man das Chloroform auf die Diamine einwirken lässt. Aus dem Aethylendiamin würde sich auf diese Weise das Dicyanäthylen erzeugen.



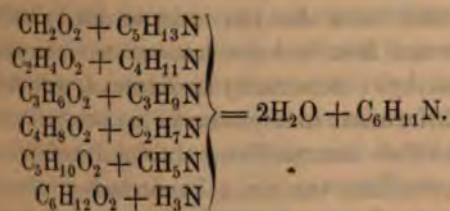
Aethylendiamin Chloroform Dicyanäthylen

Ich bin im Augenblick mit diesen Versuchen beschäftigt und werde nicht ermangeln, die Akademie von dem Ergebniss derselben in Kenntniss zu setzen.

III.

Die durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine entstehenden Cyanüre zeigen bei aller Verschiedenheit gleichwohl eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Nitrilen, welches sich namentlich in dem Verhalten beider Körperclassen unter dem Einflusse des Wassers ausspricht. Die Aehnlichkeit ihrer Verwandlungen musste naturgemäss den Gedanken anregen, die Cyanüre auf demselben Wege zu erhalten, welchen man zur Erzeugung der Nitrile einschlägt. Wenn man im Stande ist, das Capronitril, welches sich bei der Einwirkung des Wassers in Capronsäure und Ammoniak zersetzt, durch Entwässerung mittelst Phosphorsäure aus capronsauerm Ammoniak wieder darzustellen, so lag die Idee nicht ferne, zu versuchen, ob sich das Cyanamyl, welches unter dem Einflusse des Wassers in Ameisensäure und Amylamin zerlegt wird, nicht auf ähnliche Weise nämlich durch die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf das ameisensaure Amylamin werde erhalten lassen. Mit der Darstellung des Cyanamyls durch Dehydratation wäre eine allgemeinere Auffassung der Cyanüre und Nitrile gegeben gewesen. Cyanamyl und Capronitril würden sich dann als die Endglieder einer Reihe von Isomeren dargestellt

den, zwischen denen alsbald eine ganze Anzahl intermediärer Verbindungen sichtbar ward. Diese intermediären Verbindungen mussten sich bilden durch Wasserentziehung aus dem essigsauren Butylamin, dem propionsauren Propylamin, dem buttersauren Aethylamin und endlich dem valeriansauren Methylamin.



Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reactionen durch den Versuch zu verwirklichen. Die wasserfreie Phosphorsäure, welche mit bewundernswerther Präcision auf die Ammoniaksalze einwirkt, veranlasst, auf die Salze der primären Monamine, und zumal der aromatischen, einwirkend, betrübende Veränderungen. Wahrscheinlich wird der Versuch besser gelingen, wenn man statt der Salze der primären Monamine die entsprechenden Monaminamide anwendet.

Wie dem aber auch sein möge, soviel steht fest, dass die Wirkung des Chloroforms auf die primären Monamine weit entfernt ist, die einzige Reaction zu sein, in der sich die ungesprochenen Cyanüre bilden. Man braucht in der That nur einen Blick auf die Literatur der Cyanverbindungen zu werfen, um alsbald zu erkennen, dass die Chemiker, denen wir die Kenntniss der gewöhnlichen Cyanwasserstoffsäure verdanken, auch die neuen Cyanverbindungen in Händen gehabt haben.

Jedermann, der ein Gemenge von methyl-, äthyl- oder propylschwefelsaurem Salze mit Cyankalium destillirt hat, erinnert sich des furchtbaren Geruchs, welchen das rohe Destillat enthält, und welcher in dem Maasse verschwindet, als die gebildeten Cyanwasserstoffsäure-Aether reiner und reiner werden, zumal nach dem man sie zur Entfernung von Ammoniak mit Säuren und von Cyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd behandelt hat. Dumas, Malaguti und Le Blanc

machen wiederholt auf den unerträglichem Geruch aufmerksam, welchen die mit Hülfe von **Cyankalium** dargestellten Verbindungen besitzen, während die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze gewonnenen Körper sehr angenehm aromatisch riechen.

In einer gemeinschaftlich mit Herrn Buckton ausgeführten Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide und Nitrile habe ich selber Gelegenheit gehabt, das Cyanmethyl (Acetonitril) sowie das Cyanäthyl (Propionitril) mehrfach aus methyl- und äthylschwefelsauren Salzen und Cyankalium darzustellen. In der Beschreibung unserer Versuche erwähnen wir der schauderhaft riechenden Körper, welche sich in diesen Reactionen bilden, auf deren Isolirung wir aber, da sie in zu geringen Mengen entstehen, verzichten mussten.

Eine sehr wesentliche Erweiterung hat die Kenntniss dieser Körper durch die Untersuchungen von E. Meyer erhalten. Dieser Chemiker hat sich ebenfalls mit dem Studium des Cyanäthyls beschäftigt, zu seiner Darstellung aber einen anderen Weg eingeschlagen. Bei der Einwirkung von Jodsilber auf Cyanäthyl erhielt derselbe neben Jodsilber eine wenig beständige Verbindung von Cyanäthyl mit Cyansilber, welche krystallisirte und die Zusammensetzung $\text{AgCN}, \text{C}_2\text{H}_5$ zeigte. Auf der braunen Masse, in welcher diese Doppelverbindung neben Jodsilber enthalten war, schwamm eine Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, welche sich bei Destillation als ein Gemenge erwies, aus dem kein Product von constantem Siedepunkt erhalten werden konnte. Durch Behandlung der Flüssigkeit mit einer Säure verschwand der widerliche Geruch und die Lösung enthielt nunmehr Aethylamin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identifizirt wurde. Man sieht, hier liegen sämmtliche Charaktere vor, welche den durch die Einwirkung des Chloroforms auf primären Monamine gebildeten Cyanuren angehören, und lässt sich nicht bezweifeln, dass Herr Meyer sowohl die Cyansilberverbindung als auch in der gleichzeitig gebildeten

*) Dies. Journ. 67, 147.

lassigkeit das Aethylglied der isomeren Reihe von Cyanüren den Händen gehabt hat.

Wenn so bemerkenswerthe Resultate unbeachtet geblieben sind, so lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass Herr Meyer es unterlassen hat, das neben dem Aethylamin aus dem Cyanür entstehende complementäre Product, die Ameisensäure, zu constatiren. Der Arbeit fehlte auf diese Weise der Stempel der Vollendung, und man begreift, wie im übrigen trefflich ausgeführte Versuche, von denen Herr Meyer selbst mit grosser Bescheidenheit sagt, dass sie nicht am Abschlusse gekommen seien, dergestalt in Vergessenheit gerathen konnten, dass in den vielen seit ihrer Veröffentlichung verflossenen Jahren weder Herr Meyer selbst noch irgend ein anderer Chemiker die Untersuchung wieder aufgenommen hat.

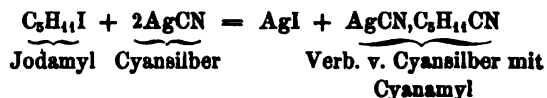
Mit der Erforschung der durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine war auch für diese älteren Versuche ein erneutes Interesse gewonnen, und es schien aus mehr als einem Grunde wünschenswerth, dieselben in dem Lichte der inzwischen erworbenen Kenntnisse zu wiederholen.

Zu diesem Ende habe ich eine Anzahl von organischen Jodüren auf Cyansilber einwirken lassen.

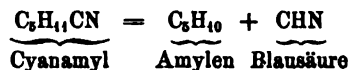
Jodmethyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Cyansilber ein. In zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, erfolgt alsbald Einwirkung, und nach Verlauf von mehreren Stunden ist die Reaction vollendet. Man hat alsdann eine braune harzige Masse, auf welcher eine gelbliche Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruche der isomeren Cyanüre schwimmt.

Da sich nach einigen Vorversuchen die Reaction als eine etwas complicirte herausgestellt hatte und es nicht ganz leicht gewesen wäre, durch Digestion in geschlossenen Röhren das nöthige Material zu beschaffen, so wiederholte ich den Versuch in der Amylreihe, da zu erwarten stand, dass das höher siedende Jodamyl sich für den Angriff geeigneter erweisen würde. Meine Erwartung hat sich in erfreulicher Weise bestätigt. Ein Gemenge von 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl reagirt mit ausserordentlicher Heftigkeit bei dem Siede-

punkte des Jodamyls *). Es ist zweckmässig, die Operation nicht in allzu grossem Maassstabe vorzunehmen und sich sorgfältig gegen das auftretende Gas zu schützen, welches aus gleichen Volumen wasserfreier Blausäure und Amylen besteht, denen kleine Mengen des furchtbar riechenden Cyanamyls beigemengt sind. Ich habe den Versuch in einer Retorte ausgeführt, deren Hals in das untere Ende eines Kühlapparats befestigt war. Die Gase traten aus dem oberen Ende dieses Kühlapparats in ein System von Waschflaschen ein, von denen die erste leer und zur Aufnahme von übergerissenem Cyanamyl bestimmt war, während sich in der zweiten mit Wasser gefüllten, die Blausäure, in der dritten Brom und Wasser enthaltenden das Amylen verdichtete. Da der Versuch ziemlich häufig ausgeführt wurde, so habe ich während meiner Untersuchung ganz erkleckliche Mengen von Bromamylen auf diese Weise erhalten. Nach kurzer Digestion ist die Reaction vollendet und man hat nunmehr in der Retorte eine braune zähflüssige Masse, welche beim Erkalten nahezu erstarrt und neben Jodsilber eine Verbindung von Cyanamyl und Cyansilber enthält. Die Reaction ist also vorzugsweise nach der Gleichung



verlaufen; gleichzeitig aber hat sich eine gewisse Menge des neugebildeten Cyanamyls nach der Gleichung



gespalten, und zwar eine um so grössere Menge, je mehr man im Grossen gearbeitet hat und die Reaction stürmisch geworden ist.

Es handelt sich nun darum, das Cyanamyl von dem Cyansilber und dem Jodsilber zu trennen. Ich habe bis jetzt kein

*) Ich habe auch die Einwirkung des Jodallyls auf das Cyansilber untersucht. Diese beiden Substanzen wirken mit explosiver Heftigkeit auf einander ein. Das Product besitzt den Geruch der übrigen in diese Classe gehörenden Körper.

anderes Mittel gefunden, als die braune Masse geradezu der
 stillation zu unterwerfen. Die Zersetzung erfolgt erst bei
 emlich hoher Temperatur und liefert unter Blausäure- und
 mylenentwicklung eine Flüssigkeit, welche bei der Rectifica-
 on zwischen 50° und 200° siedet. Beim Fractioniren zeigt
 sich, dass die ersten Portionen noch viel Amylen enthalten,
 während die höher siedenden aus fast geruchlosen Producten
 stehen. Nach einigen Rectificationen zeigt die mittlere
 fraction zwischen 135 und 137° einen constanten Siedepunkt;
 na bei dieser Temperatur übergeht, ist reines Cyanamyl,
 welches den charakteristischen Geruch der durch die Ein-
 wirkung des Chloroforms auf Amylamin entstehenden Ver-
 bindung besitzt und sich namentlich auf Zusatz von Salzsäure
 unter explosivem Aufsieden in Ameisensäure und Amylamin
 zersetzt. Mit den höher siedenden Producten habe ich bis
 jetzt nur wenige Versuche angestellt, allein Alles deutet darauf
 hin, dass sie eine gewisse Menge von Capronitril enthalten.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt unzweifelhaft,
 dass dieselben Cyanüre sowohl durch die Einwirkung des
 Chloroforms auf die primären Monamine als auch durch die
 Behandlung von Cyansilber mit Alkoholjodiden erhalten wer-
 den können.

Nach der letzten Methode bilden sich viele Nebenproducte,
 die sie dürfte sich bei fortgesetzten Versuchen noch wesent-
 lich vereinfachen lassen, auch hat sie den Vortheil, dass das
 Rohmaterial der Darstellung leichter zugänglich ist.

Jedenfalls verdient die Einwirkung der Alkoholjodide
 auf Silbersalze eine erneute Untersuchung, und es dürfte sich
 auch wohl noch in anderen Fällen herausstellen, dass die auf
 diesem Wege gebildeten Körper von den in den gewöhnlichen
 Reactionen erhaltenen verschieden sind.

Für die Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin,
 sind die angeführten Beobachtungen von besonderem Interesse,
 indem sie die Darstellung der isomeren Cyanüre ohne Mit-
 wirkung der primären Monamine erlauben, und wichtig sind
 sie zumal für die Erzeugung der Polycyanüre. Die Polyamine
 sind bis jetzt nur wenig oder gar nicht bekannt, während die

Polyjodüre, wie z. B. die Dijodüre **des** Methylens und Aethylens, sowie das Jodoform zu den **zugänglichsten** Substanzen gehören.

Wenn es mir bis jetzt noch **nicht** gelungen ist, das mit dem von Herrn Maxwell Simpson dargestellten isomere Aethylendicyanür $C_4H_4N_2$ darzustellen, so trägt der Mangel einer hinreichenden Menge von Aethyldiamin allein die Schuld. Ich werde jetzt versuchen, **dieses** Dicyanür durch die Einwirkung des Jodäthylens auf das **Cyansilber** zu gewinnen.

Schliesslich sei es mir noch **gestattet**, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren **Reihe** von Sulfocyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf **Kaliumäthylat** die Bildung eines Aethylcyanats bedingt, dessen **Eigenschaften** von denen des von Herrn Würtz entdeckten **vollkommen** abweichen. Vergleicht man andererseits die **Sulfocyanüre** des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und **Phenyls**, so lässt sich nicht bezweifeln, dass wir hier den **Repräsentanten** zweier wesentlich verschiedener Körpergruppen **gegenüberstehen**, und dass die Glieder der Methyl- und Aethyl**reihe**, welche dem Senf- und dem Sulfocyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich **eben** beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper **nicht** vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls und **des** Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen.

Ich will diese Mittheilung **nicht** schliessen, ohne den Herren Dr. Sell und Dr. Pinner **für** die eifrige Hülfe danken, welche sie mir bei Anstellung **der** beschriebenen Versuche geleistet haben.

XXIX.

Ueber das Pflanzen-Casein oder Legumin.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

(Fortsetzung und Schluss von Bd. 103, p. 216.)

I. Ueber den Einfluss der Mineralsalze der Samen bei der Auflösung des Legumins.

Man hat dem Legumin Löslichkeit in Wasser an sich zugeschrieben; indessen hat diese nach meinen Beobachtungen, geringe Bedeutung, dass es unmöglich ist, damit den Gehalt der wässerigen Auszüge der Leguminosensamen an Legumin zu erklären. Die Samen der Erbsen, Bohnen, Linsen und anderer Leguminosen enthalten nur basisch phosphorsaure Salze und basisch phosphorsaures Kali ($3\text{KO}, \text{PO}_5$), ausserdem meist noch eine grössere oder geringere Menge Kali, welche mit organischen Körpern der Samen verbunden sein muss; man wird daher kein Bedenken tragen dürfen, die Lösung des Legumins von dem Gehalt an Kali und basisch phosphorsauerm Kali allein herzuleiten, wie es schon Liebig und Rochleder gethan haben. Ich habe, um mein Material zur Entscheidung hierüber herbeizuschaffen, die Flüssigkeiten, aus welchen Legumin gefällt worden war, mehrfach untersucht und, nachdem sie eingedampft und der Rückstand eingeäschert waren, die Menge der einzelnen Bestandtheile ihrer Aschen bestimmt.

Zu diesen Bestimmungen wurden natürlich nur die Flüssigkeiten genommen, bei welchen reines Wasser zum Extrahiren der Samen benutzt worden war. Die Flüssigkeit, wenn sie vollständig abfiltrirt und mit dem Waschwasser gemischt war, bestimmte man zunächst ihrem Volumen nach und nahm dann einen solchen Theil derselben zum Eindampfen und Einäschern, dass derselbe genau 100 Grm. Samen entsprach. — Aus der kohlehaltigen, in einer Platinschale befeuchteten Asche löste man zunächst die alkalischen Salze mit warmem Wasser, brachte die Lösung derselben auf ein be-

stimmtes Volumen und nahm davon zu den einzelnen Bestimmungen entsprechende Mengen; der ungelöste Rückstand — hauptsächlich bestehend aus basisch phosphorsaurem Kalk und Magnesiasalz nebst etwas Kalisalz — wurde geglüht und gewogen und dann bekannter Weise analysirt.

Es muss bemerkt werden, dass die meisten untersuchten Lösungen kein Natron und einige nur Spuren davon (mit dem Spectralapparat geprüft) enthielten. Die Asche war immer frei von $\Theta\Theta_2$.

Ich stelle die Resultate im Folgenden übersichtlich zusammen:

In der Fühlungsflüssigkeit von 100 Grm. der Samen wurden gefunden

	1) Gelbe Felderbsen		2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weiße Bohnen*)	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
	a.	b.					
(Unlöslich in Wasser)							
Ca	0,035	0,028	0,033	0,123	0,046	0,035	0,063
Mg	0,073	0,094	0,068	0,114	0,161	0,111	0,141
PO ₅	0,146	0,169	0,146	0,327	0,297	0,240	0,308
FePO ₅	Spur	Spur	Spur	Spur	0,008	0,003	Spur
K	0,061	0,091	0,062	0,170	0,173	0,152 **)	0,202***
(Löslich in Wasser)							
K	0,642	0,662	0,439	0,595	1,428	0,831	0,393
PO ₅	0,228	0,221	0,153	0,097	0,455	0,307	0,105
S	0,096	0,104	0,115	0,084	0,056	0,083	0,087
Cl	0,0335	0,038	0,099	Spur	Spur	0,149	Spur
K	0,0367	0,042	0,110	—	—	—	—
	1,351	1,449	1,225	1,520	2,624	1,911	1,299

Nach Salzen berechnet.

	1) Gelbe Felderbsen		2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weiße Bohnen	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
	a.	b.					
K ₂ S	0,208	0,226	0,248	0,183	0,122	0,181	0,190
K ₃ P	0,774	0,762	0,457	0,470	1,518	1,149	0,395
Ca ₃ P	0,064	0,051	0,061	0,227	0,100	0,065	0,116
Mg ₃ P	0,160	0,206	0,149	0,249	0,351	0,242	0,308
FeP	—	—	—	—	0,008	0,003	—
KCl	0,070	0,080	0,210	—	—	0,249	—
K	0,075	0,142	—	0,391	0,525	0,122	0,027
	1,351	1,467	1,225	1,520	2,624	1,911	1,299

*) Diese Bohnen gaben 4,09 p.C. Asche.

**) Diese Zahl durch Differenz bestimmt.

***) Desgl.

Diese Analysen zeigen, dass die *wässerigen Lösungen* von *Leguminosen* meist nicht nur *beträchtliche Mengen* *basisch phosphorsaures Kali* (K_3P), sondern auch *grössere oder kleinere Mengen Kali* enthalten, das man *als an organische Stoffe gebunden* annehmen muss; die Menge des letzteren ist ohne Zweifel grösser, als sich nach der Analyse berechnet, da die Schwefelsäure der Asche, darin mit Kali verbunden, ohne Zweifel grösstentheils erst beim Einäschern der noch Albumin enthaltenden Flüssigkeit entstanden ist, ein Theil des Kalis also im schwefelsauren Kali der Asche, als ebenfalls mit organischen Körpern verbunden, anzusehen ist.

Der Gehalt der wässerigen Lösungen an diesen Bestandtheilen reicht vollständig aus, um mehr oder weniger grosse Mengen Legumin zu lösen, und die Löslichkeit desselben damit vollständig zu erklären. Die Löslichkeit steht unverkennbar in einem solchen Verhältniss zu den Mengen von K_3PO_4 und K , dass erstere mit der Menge der letzteren steigt und fällt^{*)}. Daher gab die Lösung von Linsen nur 5,2, von blauen Lupinen 3,1 p.C. Substanz, gelbe Felderbsen dagegen 10,3 p.C., schwarze Wicken 10,2 p.C., weisse Bohnen 11,2 und weisse Mandeln 15,5 p.C.

Welche geringe Menge von K genügt, um das Legumin, selbst das in der von mir angewendeten Weise getrocknete, zu lösen, habe ich früher schon angegeben; eben so leicht lässt sich nachweisen, dass die basisch phosphorsauren Salze der Alkalien (R_3PO_4) dasselbe auflösen, wenn man z. B. Lösungen von PO_5 mit der entsprechenden Quantität Kali vermischt oder einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron noch eine entsprechende Menge Kali beizufügt oder eine Lösung von Legumin in Kali mit phosphorsaurem Natron vermischt; die Flüssigkeiten, welche in solchen Fällen entstehen, sind *trübe, nie klar*, aber Essigsäure geht in denselben einen beträchtlichen Niederschlag. Die

^{*)} Hierbei ist indess zu beachten, dass ältere Samen eine geringere Ausbeute liefern, als jüngere; wie noch angenommen werden muss, kann sich das Legumin insofern mit der Zeit verändern, als es allmählich in einen weniger löslichen Zustand übergeht. Ich kann diess vorläufig nur als Vermuthung, gestützt auf einige Beobachtungen, aussprechen.

wässerigen Lösungen der Samen **erscheinen** um so klarer (nach längerem Stehen), je grösser die **Mengen** überschüssigen Kalis und bleiben immer sehr trübe, **wenn** als Lösungsmittel nur basisch phosphorsaures Kali vorhanden ist (Linsen, blaue Lupinen).

Mit dem Ergebniss der Analysen der Fällungsflüssigkeiten stimmen auch die Resultate der Analysen von Erbsen-, Bohnen-, Linsen- etc. Aschen im Allgemeinen überein. Berechnet man z. B. nach Durchschnittsanalysen von Erbsenaschen, wie sie die Zusammenstellung von Emil Wolff*) oder von Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. u. A. m. darbieten**), das Verhältniss von K und P, wenn man Ca und Mg als basisch phosphorsaure Salze berechnet, die Schwefelsäure aber als Product der Verbrennung der Proteinstoffe der Samen angesehen wird, so ergibt sich

$$\begin{array}{l} \text{nach Wolff} \\ \text{KO : PO}_5 \\ = 3,6 : 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{nach V r y und Ogston (mittlerer Gehalt)} \\ \text{KO : PO}_5 \\ = 3,22 : 1 \end{array}$$

also ein namhafter Ueberschuss an KO, welchen man als verbunden mit Legumin ansehen darf.

Ohne Zweifel werden aber unter **manchen** Verhältnissen (des Bodens etc.) auch kaliärmere Erbsen erzeugt, wie man nach verschiedenen Erbsenaschenanalysen schliessen muss, in welchen das Verhältniss nach Maassgabe der angegebenen Berechnungsweise geringer ist als 3 : 1, in denen die Phosphorsäure den Basen gegenüber gleichsam dominirt; diese dürften aber sicherlich eine geringe Menge löslichen Legumin darbieten. Und diese Erbsen sind es wahrscheinlich auch, welche die bekannte *Erscheinung des Hartkochens* zeigen oder sich schwer weich kochen lassen, aber bei Zusatz von ein wenig Soda oder Aetznatronlösung leicht weich zu kochen sind.

Aehnlich wie beim Legumin sind die Verhältnisse bei Conglutin; in der wässerigen Lösung der Mandeln, die w obige Analyse zeigt, viel Ueberschuss an Kali enthält, finden

*) Wolff, die mittlere Zusammensetzung der Asche aller land- u forstwirtschaftlich wichtigen Stoffe, Stuttgart 1865, p. 81.

**) Bd. 1, p. 392—393.

sich bedeutende Mengen davon gelöst, in der von Lupinen dagegen sehr geringe Mengen, weil diese nur basisch phosphorsaures Kali enthalten oder wie die Analyse der Asche von gelben Lupinen *) zeigt, die Basen Ca, Mg und K in einem Aequivalent-Verhältniss zu PO_5 , das durch die Zahlen $2,5 (\text{RO}) = 1 (\text{PO}_5)$ nahezu ausgedrückt werden kann.

Wie leicht sich die Kleberproteinstoffe Gliadin, Mucedin, Glutensfibrin etc. in Wasser lösen, das sehr geringe Mengen Kali enthält, ist bekannt; dass sie nun aus Weizen durch Wasser nicht gelöst werden, hat seinen Grund wohl allein darin, dass das Weizenkorn phosphorsaure Salze enthält von der Zusammensetzung $2,5 (\text{RO}) = 1 (\text{PO}_5)$, also so viel PO_5 , dass ein lösendes basisches Kalisalz oder auch überschüssiges Kali, das an organische Körper gebunden bliebe, nicht bestehen kann. Würde sich diess Verhältniss ändern, der Gehalt an Kali und anderen Basen in irgend einem Falle so gross sein, dass das Verhältniss zur PO_5 sich wie 3 : 1 gestaltete, dann würde es gewiss schwierig, wenn nicht unmöglich sein, Kleber aus Mehl auszuwaschen, denn das basisch phosphorsaure Kali würde einen grossen Theil des Klebers in Wasser löslich machen.

Die Zusammensetzung der Asche der Samen, der grössere oder geringere Gehalt an Phosphorsäure und Kali, wie auch Kalk und Magnesia, hat sonach auf die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verschiedener Proteinkörper einen hervorragenden Einfluss und eine Aenderung derselben durch irgend welche Ursachen herbeigeführt, muss nothwendig auch diese Löslichkeitsverhältnisse modificiren.

*) E. Heiden, landw. Versuchstationen, 8, 457.

XXX.

Ueber die Zusammensetzung der **überjodsauren Salze.**

Von

Rammelsberg.

(Monatsber. d. kön. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Nov. 1867.)

Seitdem Magnus und Ammermüller im Jahre 1833 die Ueberjodsäure entdeckt und die Alkali- und Silbersalze beschrieben haben, sind diese interessanten Verbindungen nur von wenigen Chemikern weiter verfolgt worden. Allerdings hatte ich einige Jahre später, gelegentlich meiner Untersuchungen der jodsauren Salze, neue Bildungsweisen der Ueberjodsäure gefunden, auch die Formen einiger ihrer Salze näher bestimmt; eine specielle Arbeit über dieselben giebt indessen wenig über die ersten Anfänge hinaus.

So ist denn nur eine Abhandlung von Langlois aus dem Jahre 1852 zu erwähnen, welche sich mit den Hyperjodate eingehender beschäftigt, allein diese Arbeit ist viel zu fragmentarisch, als dass sie eine sichere Grundlage für unsere Kenntnisse abgeben könnte.

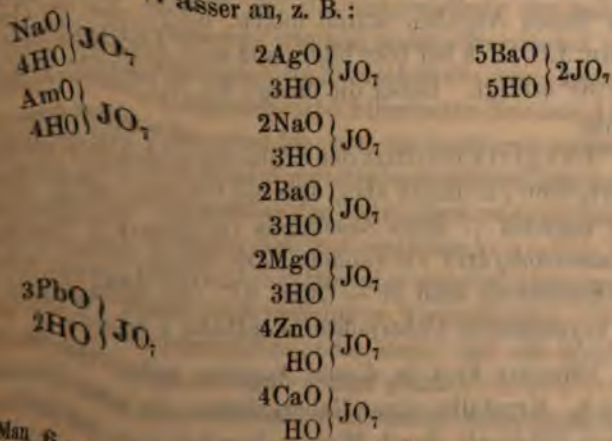
Die Ueberjodsäure gehört zu jener kleinen Gruppe von Säuren, deren Anhydride 7 At. Sauerstoff enthalten. Es sind die Ueberchlorsäure und die Uebermangansäure, welche hierher gehören, und nicht mit Unrecht vermuthet man, dass auch die höchsten Säurestufen des Osmiums und Rutheniums Glieder dieser Gruppe seien. Erst in der letzten Zeit ist das Anhydrid der Uebermangansäure auf Mitscherlich's Veranlassung dargestellt worden; allein die Anhydride der Ueberchlorsäure und Ueberjodsäure sind zur Zeit noch unbekannt.

Wenn die Oxysäuren der Chlorgruppe auch gewiss Analogien nicht entbehren — wir werden in dieser Hinsicht die Isomorphie ihrer Salze anzuführen haben — so tritt doch wesentliche Verschiedenheiten schon in Bezug auf die Bildung hervor.

Ich brauche nicht an die Bildungsweise der Ueberjodsäure zu erinnern; jodsaures Kali liefert, wie ich längs zeigt habe, beim Erhitzen kein überjodsaures Kali, und

ird chlorsaures Kali durch die Einwirkung von Gegenwart freier Basis nicht zu überchlorsaurem Salz. in der ersten Arbeit, welche wir über die Ueberon ihren Entdeckern besitzen, überrascht das Vornzweier Sättigungsstufen bei den Alkali- und Silberne dritte habe ich später bei den Salzen des Baryums, is und Calciums nachgewiesen, und Langlois führt ersäure ganz; mir ist es nicht gelungen, basische ersäure zu erhalten, und somit ist das Studium der lsäure ein Gegenstand von viel grösserem Umfange, wohl geeignet sein dürfte, einen Einfluss auf unsere ungen von den Beziehungen einer Säure zu ihren verenen Salzen auszuüben. Dieser Umstand hat mich vorweise bestimmt, die überjodsauren Salze eingehend zu tersuchen.

Langlois erklärte die Säure für *fünfbasisch*, weil sie im freien Zustande 5 At. Wasser enthalte und diese in den von mir beschriebenen Hyperjodaten des Baryums etc. durch 5 At. Basis ersetzt seien. In den übrigen Salzen nahm er sogenanntes basisches Wasser an, z. B.:



Man findet indessen in Langlois' Arbeit nirgends einen Beweis dafür, dass das Wasser der überjodsauren Salze oder ein bestimmter Theil desselben ein Vertreter von Basis sei. Aber, abgesehen hiervon, musste Langlois wissen, dass es

ein Silbersalz mit 2 At. Basis und nur 1 At. Wasser, und dass es ein Kali-, ein Natron- und ein Silbersalz giebt, welche wasserfrei sind und nur 1 At. Basis enthalten, Thatsachen, welche er, einer leicht aufgebauten Hypothese zu Liebe, ignoriert hat.

Das Faktische ist: es giebt verschiedene Sättigungsstufen bei den überjodsauren Salzen. Es entsteht also die Frage: Welche derselben ist die normale? Offenbar diejenige, in welcher das Verhältniss des Metalls zum Jod dasselbe ist wie in der freien Säure, in welcher an Stelle des Metalls die äquivalente Menge Wasserstoff enthalten ist.

Diese Frage lässt sich indessen nicht eher beantworten, bevor feststeht, welche Zusammensetzung, d. h. wie viel Wasserstoffatome das Säuremolekül hat.

Die Entdecker der Säure haben keine Angaben über ihre Zusammensetzung mitgetheilt. Bengieser, welcher im Giessener Laboratorium Versuche über die Darstellung der Ueberjodsäure anstellte, führt an, die Krystalle schmelzen bei 130°, verlieren bei 160° ihr Krystallwasser, und der Rest zersetzt sich bei 190° in Jodsäure (anhydrid) und Sauerstoff. Aus diesen Angaben würde folgen, dass das Anhydrid der Säure, J_2O_7 , sich bei 160° bildet und eine Temperaturerhöhung von 30° erträgt. Ueber die Menge des Wassers erfahren wir nichts.

Langlois bestätigt den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure, 130°; er findet aber, dass sie erst bei 200° alles Wasser und zugleich $\frac{2}{7}$ ihres Sauerstoffs verliert, indem sie sich in Jodsäureanhydrid verwandelt. Die Menge des Wassers und des Sauerstoffs fand er = 26,94 p.C. und daraus schloss er, dass die krystallisirte Ueberjodsäure enthalte 5 At. Wasser.

Offenbar liegt in diesen Angaben mehr als ein Widerspruch. Krystalle reiner Ueberjodsäure, die aus dem orangerothen Silbersalz durch Wasser bereitet war, behalten ihre Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts an Gewicht. Erhitzt man sie vorsichtig in einer kleinen Retorte, so hinterlassen sie 73,26 p.C. J_2O_5 , dessen Jodgehalt durch eine volumetrische Probe sich leicht controliren lässt. Hieran

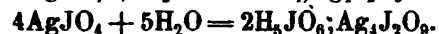
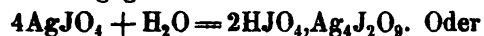
in Form dieses Salzes bestimmt, und entweder die Menge des scharf getrockneten Salzes oder die jenes Gemenges nach dem Schmelzen des Salzes ermittelt. Die Resultate sind um so schärfer, je weniger freie Salpetersäure bei der Fällung zugegen war.

Man sieht, dass dieses Salz der krystallisirten Ueberjodsäure entspricht.

Alle diese Silbersalze verwandeln sich, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, oder ihre Auflösung in dieser Säure in der Wärme verdampft, in ein schön orangerotheres Salz, dessen Krystalle, obwohl sehr klein, sich doch als Quadrat-oktaëder erkennen lassen, deren Endkanten unter 99° , die Seitenkanten unter 133° zusammenstossen.

Dieses Salz ist AgJO_4 und zerfällt durch Wasser in freie Säure und das basischere Salz $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9$, und zwar erscheint bei Anwendung von kaltem Wasser das gelbe Hydrat mit 3 aq, mit heissem Wasser das braunrothe mit aq. Dieses Verhalten, welches die Entdecker der Säure schon beobachteten, giebt das beste Mittel ab, reine Ueberjodsäure zu erhalten, wozu weder das Bleisalz noch das Barytsalz sich eignen.

Bei der Zersetzung durch Wasser treten 4 Mol. AgJO_4 in Wirksamkeit gegen Wasser:



Ueberjodsaures Natron. Die Bildung eines fast unlöslichen Salzes beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von jodsaurem Natron und Natronlauge führte bekanntlich zur Entdeckung der Ueberjodsäure, und wir wissen durch Magnus und Ammermüller, dass dieses Natronsalz, dem gelben Silbersalze genau entsprechend, $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{aq}$ ist.

Langlois fand, dass es das Wasser erst bei einer Temperatur über 200° verliert, und folgerte daraus, dass es basisches Wasser sei. Ich habe mich zwar überzeugt, dass bei 220° die 3 Mol. Wasser entweichen, erkläre es jedoch im Hinblick auf die Silbersalze für ganz ungerechtfertigt, das Salz als wasserstoffhaltig, etwa als $(\text{Na}_4\text{H}_3)\text{JO}_6$ zu betrachten.

Wir wissen ferner aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller, dass es in der Hitze zuerat $\frac{2}{3}$, schliesslich

krystallisirt daraus in gelben, durchsichtigen, diamantglänzenden Rhomboëdern, die einen **Endkantenwinkel** von 74° haben, mit dem ersten stumpferen und der Endfläche combinirt sind und am Licht sich dunkel färben. Durch Erwärmen mit Wasser wird dieses gelbe Salz mit Beibehaltung seiner Form in ein dunkelzinnrothes, bei feiner Vertheilung fast schwarz erscheinendes Salz verwandelt, dessen Pulver jedoch immer roth ist. Wie wir aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller wissen, beruht der Unterschied beider Salze auf ihrem verschiedenen Wassergehalt. Das gelbe Salz ist $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{aq}$, das rothe ist $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 + \text{aq}$. Ich habe gefunden, dass das erstere, trocken bis 100° erwärmt, seinen ganzen Wassergehalt (6 p.C.) verliert, und halte demnach den selben lediglich für Krystallwasser *).

Bekanntlich verwandeln sich diese Salze in der Hitze unter Sauerstoffentwicklung in ein Gemenge von Silber und Jodsilber; $2\text{Ag}, 2\text{AgJ}$, allein ich habe mich überzeugt, dass sie, vorsichtig geschmolzen (was eine Temperatur von mehr als 300° erfordert) zuvörderst unter Verlust von $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs in ein Gemenge von Silber und jodsaurem Silber $2\text{Ag}, 2\text{AgJO}_3$, übergehen.

Fällt man aber die Auflösung eines überjodsauren Salzes, welche weniger freie Salpetersäure enthält, oder fast neutrale, mit salpetersaurem Silber, so ist der entstehende Niederschlag braun und nach dem Absetzen fast schwarz. Wie es scheint, hat man dieses Salz bisher für identisch mit dem rothbraunen $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 + \text{aq}$ gehalten. Diess ist unrichtig; der Niederschlag ist ein wasserfreies basisches Salz, genau entsprechend jenen Hyperjodaten, welche, wie ich vor langer Zeit schon gezeigt habe, beim Erhitzen der Jodate von Aegypten etc. sich bilden, mithin Ag_5JO_6 . Es ist bis 200° unänderlich, schmilzt später und hinterlässt 87,4 p.C. eines Gemenges von 1 Mol. Jodsilber und 2 Mol. Silber, $\text{AgJ}, 2\text{Ag}$, die sich durch verdünnte Salpetersäure leicht trennen lassen.

Ich habe den Jodgehalt löslicher Hyperjodate sehr häufig untersucht. Es ist eine ungewöhnliche Erscheinung, dass zwei Hydrate desselben Salzes eine so ganz verschiedene Farbe haben. Viel häufiger sind Farbendifferenzen bei einem wasserfreien Salz und seinem Hy-

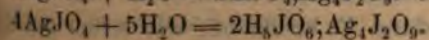
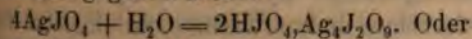
Form dieses Salzes bestimmt, und entweder die Menge des hart getrockneten Salzes oder die jenes Gemenges nach dem Schmelzen des Salzes ermittelt. Die Resultate sind um so härter, je weniger freie Salpetersäure bei der Fällung zugegen war.

Man sieht, dass dieses Salz der krystallisirten Ueberjodsäure entspricht.

Alle diese Silbersalze verwandeln sich, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, oder ihre Auflösung in dieser Säure der Wärme verdampft, in ein schön orangeröthes Salz, dessen Krystalle, obwohl sehr klein, sich doch als Quadratkügelchen erkennen lassen, deren Endkanten unter 99° , die Seitenkanten unter 133° zusammenstossen.

Dieses Salz ist AgJO_4 und zerfällt durch Wasser in freie Säure und das basischere Salz $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9$, und zwar erscheint bei Anwendung von kaltem Wasser das gelbe Hydrat mit 3aq , mit heissem Wasser das braunrothe mit aq . Dieses Verhalten, welches die Entdecker der Säure schon beobachteten, gab das beste Mittel ab, reine Ueberjodsäure zu erhalten, wozu weder das Bleisalz noch das Barytsalz sich eignen.

Bei der Zersetzung durch Wasser treten 4 Mol. AgJO_4 in Wirksamkeit gegen Wasser:



Ueberjodsaures Natron. Die Bildung eines fast unlöslichen Salzes beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von jodsaurem Natron und Natronlauge führte bekanntlich zur Entdeckung der Ueberjodsäure, und wir wissen durch Magnus und Ammermüller, dass dieses Natronsalz, dem gelben Silbersalze genau entsprechend, $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{aq}$ ist.

Langlois fand, dass es das Wasser erst bei einer Temperatur über 200° verliert, und folgerte daraus, dass es basisches Wasser sei. Ich habe mich zwar überzeugt, dass bei 200° die 3 Mol. Wasser entweichen, erkläre es jedoch im Hinblick auf die Silbersalze für ganz ungerechtfertigt, das Salz als wasserstoffhaltig, etwa als $(\text{Na}_2, \text{H}_3)\text{JO}_6$ zu betrachten.

Wir wissen ferner aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller, dass es in der Hitze zuerst $\frac{2}{3}$, schliesslich

$\frac{8}{9}$ seines Sauerstoffs verliert und Körper von der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}$ hinterlässt, von denen der letztere gewöhnlich als $2\text{NaJ}, \text{Na}_2\text{O}$ gedacht wird, während die Natur des ersten bisher noch nicht mit Bestimmtheit erkannt ist. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass unterhalb der Glühhitze noch eine andere Anordnung der Atome erfolgt, welche die Bildung von jodsaurem Natron, NaJO_3 , zur Folge hat.

Dieses in Wasser fast unlösliche Natronsalz löst sich in freier Ueberjodsäure auf, und aus einer solchen Auflösung erhielten Magnus und Ammermüller weisse luftbeständige leichtlösliche Krystalle, welche kein Wasser enthalten und in der Hitze 70 p.C. reines Jodnatrium hinterlassen. Es ist also NaJO_4 .

Löst man das Salz $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9$ in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so krystallisirt daraus in der Regel freilich ein sechsgliedriges Hydrat mit 3 Mol. Wasser, unter Umständen namentlich bei grösserem Zusatz von Salpetersäure, jenen wasserfreie Salz, dessen Krystalle farblos und durchsichtig sind und dem viergliedrigen System angehören. Es ist isomorph dem entsprechenden Silbersalz AgJO_4 .

Das sechsgliedrige Hydrat $\text{NaJO}_4 + 3\text{aq}$, dessen Entdecker der Säure nicht erwähnen, ist eines der interessantesten Hyperjodate. Es erscheint, wie schon gesagt, in der Regel, wenn die Auflösung des schwer löslichen basischen Salzes in Salpetersäure erkaltet oder eingedampft wird, in farblose, durchsichtige Rhomboëder, Endkantenwinkel $= 94^\circ 28'$, welche mit dem ersten stumpferen, dem erst schärferen, dem zweiten Prisma und der Endfläche combinirt sind. Diese Krystalle sind in ausgezeichneter Weise isomorph ähnlich denen des Turmalins. Die Endfläche tritt an dem einen Ende, und zwar sehr ausgedehnt auf, das erste stumpfere Rhomboëder nur an dem anderen Ende. Das zweite Rhomboëder und das erstere schärfere kommen an beiden Enden vor, ihre Flächen treten aber an dem, welches die Endfläche trägt, sehr zurück. Stets sind diese Krystalle in rhomboëdrischen Enden auf- und aneinander gewachsen, und somit liegt die Endfläche an dem oberen freien Ende.

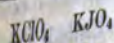
an der Luft verwitternden, in 12 Th. Wasser
 Temperatur löslichen Krystalle verlieren ihren
 Gehalt (3 Mol. = 20,1 p.C.) schon über Schwefel-
 säure bei 100°. Bei etwa 275° verwandelt sich
 saures Natron, welches natürlich späterhin in
 Sauerstoff zerfällt.

saures Kali. Beim Einleiten von Chlor in eine
 Lösung von jodsaurem Kali, welche mit Aetzkali
 versetzt ist, scheidet sich zuletzt ein krystallinisches schwer-
 lösliches Salz ab. Obgleich dieses Verhalten äusserlich dem
 jodsauren Natrons vollkommen gleich, so ist das Resultat
 doch verschieden. Denn ich kann nur bestätigen, was die
 Entdecker der Säure bereits gefunden haben, dass diess über-
 jodsaures Kali KJO_4 , also dem eben beschriebenen Natron-
 salz analog ist.

Es erfordert fast 300 Th. Wasser von mittlerer Tempe-
 ratur zur Auflösung, und seine Krystalle sind daher sehr klein.
 Ich habe mich mir geglückt, ihre Form zu bestimmen, und
 bin überzeugt, dass es mit dem überchlorsauren Kali
 isomorph ist. Die Auflösung reagirt sauer.

Die Entdecker der Ueberjodsäure führen an, dass dieses
 Salz durch Behandlung mit HKO in ein noch schwerer
 krystallinisches Salz $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ übergeht, dessen
 Analysen keinen Wassergehalt ergab.

Ich habe, in gleicher Art verfahrend, niemals dieses
 Salz, sondern ein Hydrat desselben mit 9 Mol.
 Wasser in ansehnlichen, farblosen, vollkommen durchsichtigen
 Krystallen erhalten, welche dem eingliedrigen System ange-
 hören und sich schon in nahe 10 Th. Wasser von mittlerer
 Temperatur auflösen. Der gesammte Wassergehalt (22⅓ p.C.)
 lässt sich schon über Schwefelsäure oder auch bei 100° ent-
 ziehen, es kann also hier ebenso wie bei dem entsprechenden
 Natronsalz nur von Krystallwasser die Rede sein. Sein Ver-
 halten bei der Hitze ist genau so, wie Magnus und Ammer-



schmelzbar Rg.

103° 55' 103° 44'

101 19 100 44

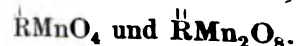
Salzen mehrwerthiger Metalle untersucht sein wird, behalte ich mir vor, später auf diesen Gegenstand zurück kommen. Hier nur einige Bemerkungen über die Säuregruppe zu welcher die Ueberjodsäure gehört.

Die überchlorsauren Salze sind nur in einer einzigen Sättigungsreihe bekannt *).



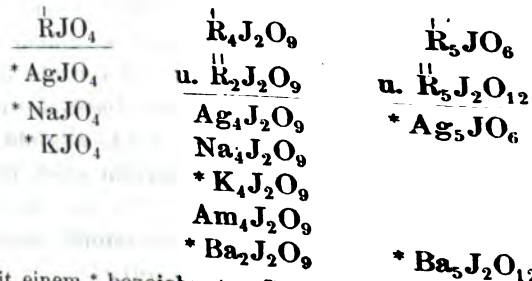
Die freie Säure HClO_4 ist flüssig und leicht zersetzbar. Sie bildet mit 1 Mol. aq ein krystallisirendes Hydrat. Anhydrid Cl_2O_7 ist unbekannt.

Auch von den übermangansaurigen Salzen kennen wir eine Reihe:



Die freie Säure HMnO_4 ist nicht in concreter Form bekannt. Anhydrid Mn_2O_7 als Flüssigkeit bekannt. Beide sind leicht zersetzbar.

Von den überjodsauren Salzen sind vorläufig drei Reihen bekannt:



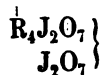
(Die mit einem * bezeichneten Salze sind wasserfrei erhalten.)

Es erscheint naturgemäss, die erste Reihe die normaljodsauren zu nennen; dann haben wir zwei Arten basischer Salze und fünftel-Hyperjodate. Dann aber ist die Säure selbst also monohydrisch, und die krystallisirte würde 2 Mol. als solches enthalten.

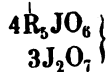
Allein diese normalen Salze existiren nur bei bestimmten Metallen und reagiren sämmtlich sauer; die basischen hingegen bilden sich in sauren Flüssigkeiten.

*) KClO_4 löst sich in Kalilauge nicht besser als in Wasser; krystallisirt unverändert heraus.

istiren bei ein- und mehrwerthigen Metallen. Sie könnten gleich mit grösserem Recht als normale gelten, obwohl J_2O_7 alkalisch reagirt. Dann wäre die Säure $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9$ tetrahydrioch, die krystallisirte enthielte 3 Mol. Wasser, und die Salzreihe wäre



Nimmt man endlich mit Langlois die Säure als H_5JO_6 , pentahydrioch, so ist die letzte Salzreihe die normale und die beiden anderen sind:



Kein Salz der Ueberjodsäure zeigt neutrale Reaction.

XXXI.

Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale.

Von

Prof. A. Kenngott.

In Anschluss an die früher (dies. Journ. 101, 1 und 474) mitgetheilten Versuche habe ich noch fernere Versuche in Betreff der alkalischen Reaction angestellt, deren Resultate die nachfolgenden sind:

Apophyllit. Da bei farblosem und rosenrothem Apophyllit von Andreasberg am Harz und bei weissem aus dem Fassathale in Tirol starke alkalische Reaction beobachtet worden war, prüfte ich den weissen undurchsichtigen Apophyllit, welcher in Blasenräumen des Phonolith von Aussig in Böhmen aufgewachsene Krystalle $\text{P. } \infty \text{P} \infty$, zum Theil mit oP bildet, welche Krystalle auf nadelförmigem Natrolith aufgewachsen und häufig von den farblosen, durchsichtigen Krystallen xP.P desselben durchwachsen sind. Der wenig glänzende Apophyllit, welcher sichtlich stark durch Verwitterung angegriffen ist, während der begleitende und eingewachsene Natrolith frisch erscheint, zeigt nur deutliche basische Spaltungsflächen. Das Pulver eines möglichst reinen Spaltungs-

stückes, an dem man mittelst der Lupe keinen Natrolith wahrnehmen konnte, zeigte in der bekannten Weise geprüft, keine alkalische Reaction oder nur Spuren, wogegen nach dem Glühen desselben starke Reaction eintrat, obgleich durch Prüfung des frischen Pulvers mit Salpetersäure die Anwesenheit von Kohlensäure nur durch sehr spärliche Blasenentwicklung nachzuweisen war.

Natrolith. Der soeben erwähnte Natrolith von Aussig stimmte in seinem Verhalten mit den früher geprüften Natrolithen überein, während ein radial-nadelförmiges, weisses für Natrolith gehaltenes Mineral aus der Caldera von Parma nur schwache, nach dem Glühen mehr oder weniger starke Reaction zeigte. Dieses dem Aussehen nach für Natrolith haltende Mineral wurde von Herrn Dr. K. v. Fritsch von den Canaren mitgebracht und ergab nach Herrn Dr. V. Warth 12,37 p.C. Wasser und bei der qualitativen Prüfung ausser den wesentlichen Bestandtheilen des Natrolith nur wenig Kalkerde und Magnesia. Vor dem Löthrohr schmilzt es ruhig zu kleinblasigem Glase.

Thomsonit von Kaaden in Böhmen, farblose, halbdurchsichtige Krystalle; das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, nach dem Glühen langsamer und schwächer. In Salpetersäure ist das ungeglühte Pulver löslich, gelatinöse Kieselsäure abscheidend.

Itnerit aus dem Trachyt vom Hohberig bei Oberberg am Kaiserstuhl im Breisgau, von Herrn Prof. Dr. H. Fischer zur Untersuchung übergeben, mehr oder weniger hellgrau und durchscheinend, derb mit deutlichen Spaltungsflächen, vor dem Löthrohr weiss und trübe werdend, mit schwachem Aufwallen zu blasigem Glase schmelzbar, reagirte als Pulver deutlich, aber schwach und langsam alkalisch; geglüht war das weisse Pulver graulich und reagirte kräftig alkalisch, es zeigte ein Zeichen, dass Carbonat vorhanden ist, wie man mit Salpetersäure am schwachen Aufbrausen sieht. Das Pulver ist auflöslich, Kieselgallerte abscheidend.

Margarit aus dem Pfischthale in Tyrol, krystallinisches kleinblättriges Aggregat von Margarit und Biotit. Der Margarit schmilzt vor dem Löthrohr zu milchweissem glasigem

mail; das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird durch das Glühen graulichweiss und reagirt schwächer. In Salpetersäure erscheint das Pulver wenig löslich, wenigstens keine Abscheidung von Kieselsäure sichtbar.

Holmesit von Warwick in New-York, blättrige Krystallide, verwachsen mit weissem krystallinischen Calcit; vollkommen in einer Richtung spaltbar, die Spaltungslamellen nicht biegsam, sondern spröde, röthlichbraun, dünne Lamellen sehr gelblich, durchscheinend bis durchsichtig in dünnen Lamellen, glasartig perlmutterglänzend. Das Pulver ist weiss, reagirt ziemlich kräftig alkalisch, nach dem Glühen ebenso, nur etwas langsamer. Vor dem Löthrohr schmilzt der Holmesit sehr schwer, wird weiss, minder durchscheinend und perlmutterartig glänzend durch einen weissen, emailartigen, feinen Schmelz, dessen Bildung man auch durch die Kobaltsolution erkennen kann, indem er blau wird, aber nicht so, wie bei der Thonerdereaction, sondern von der Farbe eines entstehenden Kobaltglases und nur an den Stellen, wo wirklich die Schmelzung eingetreten ist.

Pennin von Zermatt in Wallis, dessen Verhalten schon früher beschrieben wurde ergab bei einer anderen sehr reinen Probe bei grünlichgrauem Pulver kräftige alkalische Reaction; das Pulver wird beim Glühen bräunlichgrau, reagirt ebenso, nur langsamer.

Talk von Natick Island in Nordamerika, grossblättrig, blassgrün bis gelblichweiss, perlmutterartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, fein und etwas fettig anzufühlen, weich und biegsam; vor dem Löthrohr sich wenig auflösend und an den Rändern zu weissem glasartigen Email schmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht rosenroth. Das weisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen kräftig alkalisch. Das Aussehen dieses Talks ist nicht so frisch, wie das des früher untersuchten Talks vom St. Gottland, er sieht gerade so aus, als wenn er ebenso blassgrün gewesen wäre und durch atmosphärischen Einfluss an Frische eingeblüht hätte.

Serpentin von Zermatt, eine andere Probe als die schon früher untersuchte, derb, dicht, im Bruche feinerdig, hell

zeisiggrün, matt, undurchsichtig, milde, mit dem Messer leicht zu Pulver zu schaben. Das Pulver ist blass grünlichweiss, reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen vorübergehend grau, dann gelblichweiss und reagirt etwas härter, aber ebenso stark alkalisch.

Epidot vom Matterhorn bei Zermatt in Wallis, im Zerkleinerten sehen an Zoisit erinnernd, langgestreckte, dickstengelige stalloide, welche parallel verwachsen sind, beim Zerbrechen zwei undeutliche Spaltungsflächen zeigend, welche unter 115° gegeneinander geneigt sind, grünlichgrau, wenig glänzend, perlmutterartig auf den Spaltungsflächen, an den Kanten schwach durchscheinend, mürbe; das Pulver ist gelblichweiss, reagirt deutlich alkalisch (wie die früher untersuchte Epidote), wird beim Glühen graulichweiss, reagirt dann stark alkalisch, weil Carbonat vorhanden ist, wie die Behandlung mit Säure zeigte. Das Pulver ist in Salpetersäure wenig löslich, nach dem Glühen löslich, gelatinöse Kieselsäure abscheidend. Vor dem Löthrohr schwillt der Epidot zu bläulichschwarzer, schlackiger Masse an, nicht weiter schmelzend. Die parallel geordneten Stengel sind durch weissen carbonatischen Albit auseinander gehalten, der ebenfalls vor dem Löthrohr wie der Epidot durchgezogen ist, vor dem Löthrohr in feinblasigem Glase schmilzt, als Pulver deutlich alkalisch reagirt und nach dem Glühen sehr stark. Ein gleicher Versuch mit der einfachen Angabe aus dem St. Niklausthale mit gelber Begleitung und mit perlmutterartig glänzenden Glimmer und Chlorit, doch weniger von Calcit durchgezogen, dem das Aussehen weniger frisch ist, daher die alkalische Reaction vor und nach dem Glühen gleichmässig deutlich. *Zoisit* aus Tirol, blassgrünlichgraue, halbdurchsichtige, wenig glasartig glänzende, stengelig prismatische Krystalle, welche die bekannte Combination $\infty P_1 \cdot \infty P_2 \cdot \infty P_3$ stellen und nach den Längsflächen zerklüftet sind, beziehungsweise auch deutlich darnach spaltbar; auf den Flächen des Prismas ∞P_2 ist der Glanz wachsartiger Glasglanz, auf den Längs- und Spaltungsflächen perlmutterartiger, während auf den kleinsmuschligen Bruchflächen der wachsartige Glanz etwas in Diamantglanz neigt. Die nach den Längs-

erkülfeten Krystalle sind parallel denselben mit weissen, weniger durchscheinenden Lamellen durchwachsen, welche ein etwas verwittertes Aussehen haben, doch vor dem Löthrohr sich gleich verhalten. Wegen quer durchgehender Sprünge lassen sich die Stengel leicht zerbröckeln. Vor dem Löthrohr erhitzt, gehen die Stückchen der Länge nach (längs der Hauptachse) auseinander, schwellen mit Aufschäumen zu bläulich-schlackigen Massen an, welche an der Oberfläche gelblichem Glase schmelzen. Das weisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise recht deutlich alkalisch. Bemerkenswerth erscheint mir, dass bei verticaler Streifung der Prismenflächen ∞P_2 , die in eine Art Abrundung überführt, mit der Streifung die Sprünge oder Absonderungsflächen parallel den Längsflächen einsetzen, was wenigstens auf homologe Verwachsung, wenn nicht auf Zwillingsbildung hinweist, da auch nach diesen Flächen die trüberen Lamellen interponirt sind, selbst grauer Quarz, in welchem die Zoisitkrystalle eingewachsen sind, lamellar interponirt ist die beiden Hälften auseinander haltend.

Zoisit aus Polk County in Tennessee (von F. A. Genth, *Sill. Amer. Journ.* 33, 197 beschrieben) stenglige Krystalloide, in einer Richtung längs der Hauptachse vollkommen spaltbar, von Chalkopyrit innig durchwachsen, gelblich- bis grünlich-grau, mehr oder weniger durchscheinend, perlmuttartig glänzend auf den Spaltungsflächen, sonst wachsartig bis schimmernd. Spaltungslamellen, vor dem Löthrohr erhitzt, dehnen sich der Länge nach unter Krümmen auf, beginnen mit Aufwachen zu schmelzen und bilden eine stark blasige, glasartige Schlacke. Das grünlichgraue Pulver reagirt langsam, aber deutlich alkalisch, geglüht blassgelb oder gelblichgrau geworden, zeigt es schwächere Reaction. *Zoisit* von Wunsiedel in Oberfranken, grau, in dünnen Spaltungslamellen fast durchsichtig, vor dem Löthrohr anschwellend zu blasiger, gelblich-grauer, schlackiger Masse, die bei stärkerer Flamme als der des Weingeistes (in der Gasflamme) zu einem grünlichen Glase zusammenschnilt. Das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird beim Glühen gelblichweiss und reagirt etwas schwächer. Das Pulver ist in Salpetersäure nicht oder nur

wenig löslich. Die schlackige Schmelzmasse pulverisirt reagirt so deutlich wie die frische Probe, das Pulver ist in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Saussurit vom Berge Jorat bei Lausanne im Canton Waadt in der Schweiz, krystallinisch, sehr feinkörnig bis scheinbar dicht und doch nur mikrokrySTALLINISCH, nicht dicht, trotz des splittrigen Bruches, blass bläulich- bis grünlichweiss, wenig schimmernd, stark an den Kanten durchscheinend; Strich weiss, $H = 6,0-6,5$. Vor dem Löthrohr etwas schwierig schmelzbar mit schwachem Aufwallen zu grauem, durchscheinenden, kleinblasigen Glase, als Pulver in Salzsäure wenig angreifbar, geglüht löslich, Kieselgallerte abscheidend. Das weisse Pulver reagirt recht deutlich alkalisch, nach dem Glühen desselben ebenso. Dieser Saussurit bildet an dem vorliegenden Handstücke eigentlich die scheinbare Grundmasse eines porphyrartigen Gesteins, welches in der Saussuritmasse grössere Krystalloide des sogenannten Smaragdit eingeschlossen enthält, sowie kleine derbe Partien eines feinschuppigen Minerals, welche von einem schmalen Saume eines dichten, im Bruche splittrigen, fleischrothen, an den Kanten durchscheinenden, wenig glänzenden Minerals umgeben sind.

Die grossen, *Smaragdit* genannten Individuen zeigen auf den Bruchflächen des Gesteins unterbrochene Spaltungsflächen, welche weder auf Augit noch auf Amphibol zu beziehen sind und sind innig durchzogen von feinen Schüppchen anscheinend ähnlicher, nur etwas hellerer Färbung, wodurch der Glanz auf den Spaltungsflächen perlmuttartig wird. Sie sind an den Kanten durchscheinend, haben grünlichweissen Strich und geringe Härte, etwa $= 3,0$, in Folge der vielen homolog eingelagerten Schüppchen; in der Achatschale leicht zu grünlichweissem Pulver zerreiblich, welches zwar deutlich, aber nicht so stark wie der Saussurit alkalisch reagirt, nach dem Glühen graulichweiss ist und viel schwächer reagirt. Die Löslichkeit in Salzsäure ist sehr gering. Vor dem Löthrohr wird dieser sogenannte Smaragdit weiss und lässt rasch die perlmuttartig glänzenden Schüppchen viel deutlicher hervortreten und schmilzt zu graulichem Glase. Das *schuppige Mineral* ist fein und etwas seifenartig anzufühlen, sehr milde,

grünlichweiss, perlmutterartig glänzend, reagirt in der Achat-
schale möglichst fein zu schuppigem Pulver zerrieben, deutlich
alkalisch. Vor dem Löthrohr blättert es sich ziemlich stark
auf, schmilzt schwierig (leichter in der Gasflamme) zu gelb-
lichem Glase, wird mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht
blass rosenroth. Es enthält, wie Herr Dr. V. Wartha fand,
wesentlich Kieselsäure, Magnesia und Wasser, wenig Natron
und Eisenoxydul. Beim ersten Erhitzen wird es grau, dann
weiss und phosphorescirt ziemlich stark. Die hell- bis dun-
kelfleischrothe, die Talkpartien (wenn man so das schup-
pige Mineral bezeichnen will) umsäumende Mineralsubstanz
schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu schwarzem,
glänzenden, magnetischen Glase und reagirt mit Phosphor-
salz deutlich auf Eisen. Nach der Härte, etwa $\approx 7,0$ und der
alkalischen Reaction des Pulvers, sowie wegen des schwarzen,
magnetischen Schmelzes kann man dieses Mineral für dichten
kalkeisengranat halten. Ausserdem bemerkt man in dem
mikrokrystallinen Saussurit eingewachsen auch kleinere,
fast dichte Partien von etwas dunklerer grüner Färbung als
die des Smaragdit, welche ziemlich scharf abgegrenzt sind
und für nicht zur Krystallisation gelangte Smaragditsubstanz
gehalten werden könnten. Das ganze Gestein ist bekanntlich
als Gabbro bezeichnet worden.

Ein zweites Exemplar vom Allalin- (Allelip-)Gletscher,
welcher zwischen dem Allalin- und Rympfischhorn in östli-
cher Richtung in das Saasthal in Ober-Wallis herabkommt,
zeigt dieselben vier Minerale, nur die Grössenverhältnisse in-
sofern anders, als die Smaragdit-Individuen kleine bis grobe
Körner bilden und die Talkpartien entsprechend kleiner sind,
umsäumt durch den Granat, wodurch das ganze Gestein grob-
körnig erscheint, während das obige grosskörnig genannt
werden konnte, Benennungen, die nur nach den Smaragdit-
Individuen gegeben werden können, da der Saussurit in bei-
den mikrokrystallinisch körnig, der Talk feinschuppig ist. Die
Reactionen sind bei beiden Exemplaren dieselben.

Ein drittes Exemplar vom Saas- oder Mischabelgrat,
zwischen dem Saas- und Nikolaithal, jedenfalls auch durch
den Allalingletscher herabgeführt, beim ersten Anblick als

wenig löslich. Die schlackige Schmelzmasse pulverisirt reagirt so deutlich wie die frische Probe, das Pulver ist in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Saussurit vom Berge Jorat bei Lausanne im Canton Waadt in der Schweiz, krystallinisch, sehr feinkörnig bis scheinbar dicht und doch nur mikrokristallinisch, nicht dicht, trotz des splittrigen Bruches, blass bläulich- bis grünlichweiss, wenig schimmernd, stark an den Kanten durchscheinend; Strich weiss, $H = 6,0 - 6,5$. Vor dem Löthrohr etwas schwierig schmelzbar mit schwachem Aufwallen zu grauem, durchscheinenden, kleinblasigen Glase, als Pulver in Salzsäure wenig angreifbar, geglüht löslich, Kieselgallerte abscheidend. Das weisse Pulver reagirt recht deutlich alkalisch, nach dem Glühen desselben ebenso. Dieser *Saussurit* bildet an dem vorliegenden Handstücke eigentlich die scheinbare Grundmasse eines porphyrtigen Gesteins, welches in der *Saussurit*masse grössere Krystalloide des sogenannten *Smaragd* eingeschlossen enthält, sowie kleine derbe Partien eines feinschuppigen Minerals, welche von einem schmalen Saume einer dichten, im Bruche splittrigen, fleischrothen, an den Kanten durchscheinenden, wenig glänzenden Minerals umgeben sind.

Die grossen, *Smaragd* genannten Individuen zeigen an den Bruchflächen des Gesteins unterbrochene Spaltungsflächen, welche weder auf Augit noch auf Amphibol zu beziehen sind und sind innig durchzogen von feinen Schüppchen anscheinend ähnlicher, nur etwas hellerer Färbung, wodurch der Glanz auf den Spaltungsflächen perlmuttartig wird. Sie sind an den Kanten durchscheinend, haben grünlichweissen Strich und geringe Härte, etwa $= 3,0$, in Folge der viel homolog eingelagerten Schüppchen; in der Achatshale leicht zu grünlichweissem Pulver zerreiblich, welches zwar deutlich, aber nicht so stark wie der *Saussurit* alkalisch reagirt nach dem Glühen graulichweiss ist und viel schwächer reagirt. Die Löslichkeit in Salzsäure ist sehr gering. Vor dem Löthrohr wird dieser sogenannte *Smaragd* weiss und lässt rasch die perlmuttartig glänzenden Schüppchen viel deutlicher hervortreten und schmilzt zu graulichem Glase. Das schuppige Mineral ist fein und etwas seifenartig anzufühlen, sehr mit

deutliche, im Saussurit vertheilte Krystalloide; ausserdem bemerkt man viele kleine, schwärzlichgrüne Einsprenglinge, die unendlich krystallinisch an Chloritausscheidungen erinnern, wie sie in manchen Diabasen gesehen werden, doch auch nach Analogie der obigen Exemplare als dunkelgrüner Talk angesehen werden können, umsäumt von unrein rothem, feinkörnigen Granat. Selten bemerkt man noch feinkörnigen, braunen Rutil und krystallinisch-körnigen Pyrrhotin eingesprengt.

Kalkthongranat von Auerbach an der Bergstrasse, von Herrn Dr. K. v. Fritsch zur Untersuchung übergeben, bildet nach einem Handstücke und einer Anzahl loser Krystalle zu theilen, eingewachsene Krystalle, ∞O in graulichweissem, feinkörnigen Marmor, begleitet von mikrokrySTALLINISCHEM, gestreckt lamellaren, weissen Wollastonit und feinkörnigem, grünlichen Granat, welcher im Gemenge mit Calcit und Wollastonit grünliche Partien im grauen Calcit bildet. Der krystallisierte Granat erscheint in Gestalt einzelner und unregelmässig mit einander verwachsener Krystalle mit rauher Oberfläche, welche fest eingewachsen sind, ist undeutlich spaltbar parallel ∞O , scheinbar auch nach anderen Richtungen, doch darf man die durch Zerschlagen sichtbar gewordenen, ziemlich ebenen Flächen nicht für Spaltungsflächen ansehen, zum Theil dickschalig abgesondert parallel ∞O . Die Bruchflächen sind etwas uneben bis splittrig. Der Granat ist nach aussen blass gelblichgrün bis gelblichweiss, nach innen blass braun, hat diamantartigen Wachsglanz auf den Bruch- und Spaltungsflächen, ist halb durchsichtig bis wenig durchscheinend. Die einzelnen Krystalle erreichen bis einen halben Zoll im Durchmesser. Vor dem Löthrohr ist er mit schwachem Aufwallen leicht schmelzbar zu grauem bis bouteillengrünem Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, geglüht ebenso; Kohlensäure wurde bei dem ungeglühten Pulver nicht wahrgenommen, da mehr innerliche Theile der Granatkrystalle geprüft wurden. Das geglühte Pulver und das durch Schmelzen erhaltene Glas ist in Salzsäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Auf Kluftflächen des Gesteins sieht man die Einwirkung der Verwitterung,

ein krystallinisch grobkörniges, gemengtes massiges Gestein erscheinend mit drei Gemengtheilen, wovon einer gras- fast smaragdgrün, der zweite pfirsichblüthfarben, zum Theil etwas blaulich, und der dritte grünlichgrau erscheint. Der letztere ist der mikrokrySTALLINISCHE Saussurit, vor dem Löthrohr etwas anschwellend schmelzbar zu gelblichweissem Glas. Schwer in der Spiritusflamme, weit leichter in der Gasflamme. Der grüne Theil ist der Smaragdit mit mehrfachen Spaltbarkeit, ohne dass die Lage der Spaltungsflächen bestimmbar war. Der pfirsichblüthfarbene bis bläulichgrüne Theil ist bei genauerer Betrachtung ein mikrokrySTALLINISCHES Aggregat, welches zunächst durch viele kleine glänzende Flächen an Lepidolith im Aussehen erinnert. Unter der Lupe sieht man jedoch, dass die mikrokrySTALLINISCHEN Partien aus zwei Minerale gebildet werden und von blassrothem Gabbro umsäumt sind. Eines der beiden gemengten Minerale ist ein grünlichweisse feinschuppige Talk, das zweite bildet kleine gestreckte, etwas breite, stark glänzende, bläuliche Krystalloide, ist durchsichtig und in zwei oder drei Richtungen spaltbar. Wegen des innigen Gemenges mit Talk ist der Schmelzgrad nicht genau zu bestimmen, doch ist dieselbe mineral jedenfalls leicht zu grauem oder bläulichgrauem, dichten scheinenden Email schmelzbar, wie man sieht, wenn man eine kleine Probe des Gemenges vor dem Löthrohr behält, indem auf dem leicht entstehenden Schmelz die aufgebauenen Talk-Krystalloide noch ungeschmolzen aufsitzen. Bei der Glühung reagirt das weisse Pulver deutlich alkalisch, ganz etwas schwächer. Das mit Kobaltsolution befeuchtete Pulver auf Platinblech geglüht zeigt nur grauliche Färbung. Dieser Gabbro ist daher durch dieses leicht schmelzbare Mineral von den anderen beiden verschieden, abgesehen von der mehr körnig erscheinenden Ausbildung.

Diesen drei Exemplaren des Saussuritgabbro reiht sich ein viertes vom Saasgrate an, welches entschieden dunkler gefärbt ist und undeutlichere Bildung zeigt. Der mikrokrySTALLINISCHE Saussurit mit splittigem Bruche ist blass grün, der dem Smaragdit entsprechende Gemengtheil ist unrein gelblichgrün gefärbt und bildet einzelne grössere

röthliche Pulver des Granat reagirt nicht alkalisch, wird durch Glühen blassbraun, ohne zu reagiren, wie auch der früher untersuchte Granat aus dem Zillerthale diess ergab. Mit Phosphorsalz geschmolzen reagirt der Granat auf Eisen, mit Soda auf Platinblech auf Mangan, stark bei Zusatz von Salpeter.

Vesuvian von Zermatt, schon früher untersucht, wurde nochmals geprüft; diesesmal ein dunkelgelblichbrauner, durchsichtiger Krystall mit deutlicher prismatischer Spaltbarkeit, stark glasartig glänzend und vollkommen rein, wie die genaue Betrachtung der feinen Splitter zeigte. Er schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu braunem Glase, welches in einen Tropfen Salzsäure gelegt, bald steife Kieselgallerte erzeugt. Das gelblichgraue Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen dunkler und zeigt dann die Reaction etwas schwächer und langsamer, was, wie bei anderen Mineralen von leichter oder nicht schwieriger Schmelzbarkeit, davon herzurühren scheint, dass durch das Glühen ein geringes Zusammensintern eintritt und dadurch die Löslichkeit etwas vermindert wird. Wird dagegen das geglühte Pulver nochmals in der Achatschale zerrieben, so wird die Reaction wieder stärker.

Anorthit vom Vesuv, eine andere Probe als die früher untersuchte, weisse durchscheinende Krystalle, vor dem Löthrohr zu weisslichem, etwas blasigen Glase schmelzbar, reagirt als Pulver kräftig alkalisch. Ebenso kräftig alkalisch reagirte das weisse Pulver farbloser, durchsichtiger Anorthitkrystalle von der Insel Santorin, welche Herr Dr. K. v. Fritsch daselbst gefunden hatte, drusig körnige Aggregate mit dunkelgrünem Augit und braunem Titanit bildend, welche Aggregate als Einschlüsse in einer schwarzen, obsidianartigen Lava vorkommen.

Leucit, fast farbloser, durchsichtiger vom Vesuv, wie die dünnen Splitter zeigen, ohne irgend welche Beimengung. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht dergleichen, aber langsamer, um so langsamer, je intensiver er geglüht wird. Die früheren Proben ergaben dasselbe Resultat.

wodurch die Krystalle auf der Gesteinsfläche mit ihrer rauhen Oberfläche herausragen und, endlich herausgefallen, auch lose gefunden wurden. Die raue Oberfläche erscheint mir jedoch nicht allein als Resultat der beginnenden Zersetzung der Granatsubstanz hervorgegangen zu sein, sondern ist zunächst die Folge des Widerstandes, welchen der umgebende Calcit für den krystallisirenden Granat bildete, in zweiter Linie aber erleichterte die raue Oberfläche die oberflächliche Zersetzung der Granatsubstanz, während auch der Calcit weggeführt wurde, doch greift die Zersetzung nicht tief ein, wie die genaue Betrachtung, selbst der äusseren Granatschichten zeigt. Feine Splitter eines Granatkrystalles mit braunem Kern und blass gelblichweisser Hülle sind fast farblos und durchsichtig und der Unterschied scheint wesentlich in dem grösseren Eisengehalt des Kernes zu liegen, der bei dem Grösserwerden der Krystalle abnahm, nicht ausgelaugt wurde, denn sonst könnte die helle Granatsubstanz nicht so durchsichtig sein. Solcher ganz heller Granat ergiebt auch vor dem Löthrohr bei leichter Schmelzbarkeit ein klares Glas, welches bei längerer Behandlung stark aufschäumt und voluminöser, stark blasig wird. Eine solche Schmelzprobe in einen Tropfen Salzsäure gelegt erzeugt ziemlich rasch steife Kieselgallen, welche mit Schwefelsäure benetzt stark durch Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufschäumt, weiss wird und reichlich Gyps bildet, wie man unter dem Mikroskop sieht. Der braune Kern schmilzt leicht zu grünem Glase, weniger schäume bei fernem Blasen, der Schmelz bildet ebenfalls gelatinöse Kieselsäure, wenn er in einen Tropfen Salzsäure gelegt wird. Die alkalische Reaction war bei beiden Granatproben stark schwächer nach dem Glühen des Pulvers.

Almandin oder Eisenthongranat aus Spanien, lose Krystalle $2O_2$, blaulichroth, halbdurchsichtig bis durchscheinend, werden im Kolben geglüht etwas dunkler und weniger durchscheinend, beim Abkühlen wieder etwas heller. Ein kleiner Krystall, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, umschmilzt rasch und gewinnt das Aussehen einer schwarzen glänzenden Kugel. Ein Splitter schmilzt ruhig zu schwarzem, undurchsichtigen Glase, welches schwach magnetisch ist. Das bl

glühter Krystall wird etwas dunkler, dann wieder blass wie früher, wobei Glanz und Durchsichtigkeit unverändert bleiben. — Schwarze, stenglige, in weissem Quarz eingewachsene Krystalle aus Schweden, vor dem Löthrohr zu schwarzer Schlacke schmelzbar. Das grünlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen nicht nach dem Glühen, seine Farbe behaltend. — Schwarze, in dünnen Splittern braun durchscheinende, kurz prismatische Krystalle $R\infty \cdot \infty R$ (mit trigonaler Ausbildung). $R \cdot 2R' \mid R \cdot \frac{1}{2}R'$, glasartig glänzend, mit Spuren anhängenden, weissen Quarzes von Haddam in Connecticut. Vor dem Löthrohr ziemlich leicht schmelzbar mit Blasenwerfen und Aufkochen zu bräunlichschwarzem, glänzenden Glase. Das dunkelbläulichgraue Pulver reagirt nicht oder kaum in Spuren alkalisch, geglüht auch nicht, grünlichgrau geworden.

Turmalin von Parkers Island im Kennebec-Flusse im Staate Maine in Nordamerika, schwarze, prismatische Krystalle, eingewachsen in einem unvollkommen schiefrigen Glimmerschiefer (bestehend aus graulichgrünem, schuppigen Magnesiaglimmer mit wenig weissem, kleinblättrigen Kaliglimmer), in feinen Splittern braun durchscheinend. Das Pulver ist mehr bräunlich- als grünlichgrau, reagirt kräftig alkalisch, geglüht unverändert, nur etwas langsamer reagirend. Diese Reaction scheint mir aber im Hinblick auf das sonstige Verhalten der untersuchten Turmaline nicht dem Turmalin eigenthümlich zu sein, sondern nur von eingeschlossenem Magnesiaglimmer herzuführen, ohne dass man denselben als Einschluss erkennen kann. Vor dem Löthrohr unter Aufwallen zu graulichgelbem, etwas grünlichen Glase schmelzbar.

Turmalin von St. Pietro auf Elba, von Herrn Friedrich Hessenberg zur Prüfung übergeben. Basisches Spaltungsstück eines blassrothen, durchsichtigen Krystalls mit unvollkommenen Spaltungsflächen. Vor dem Löthrohr weiss porcellanartig durchscheinend und rissig werdend, nicht schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt weder vor noch nach dem Glühen alkalisch.

Beryll (Smaragd) aus Südamerika, blass smaragdgrün,

Nephelin vom Monte Somma am Vesuv, blassgelbliche, halb durchsichtige Krystalle, $\infty P. \infty P_2 . oP$, deutlich basisch spaltbar und in dünnen Spaltungslamellen durchsichtig, vor dem Löthrohr trübe werdend und zu halbklaarem, blasenfreiem Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, desgleichen auch nach dem Glühen. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Orthoklas. Mehrfach angestellte Versuche mit farblosen durchsichtigen, sogenannten Adular von der Fibia bei St. Gotthard zeigten, dass die früher angegebene alkalische Reaction um so stärker eintritt, je feiner das Pulver ist, was sich leicht erklären lässt, weil durch die grössere Feinheit die Berührungspunkte vermehrt werden. Die Reaction ist in gleicher Stärke, wie bei dem *Albit* zu beobachten, welche letztere, trotzdem man die Härte etwas höher als die Orthoklas zu halten pflegt, sich viel leichter zu feinem Pulver zerreiben lässt. Bei beiden ist die Reaction bei dem geglühten Pulver etwas schwächer.

Axinit von Allemont im Dauphiné, nelkenbraune, halb durchsichtige Krystalle; das blass röthlichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird geglüht vorübergehend schwach erlangt wieder die frühere Farbe und reagirt ebenso, langsamer.

Turmalin. Von dieser Species hatte ich bereits Proben untersucht, weshalb ich noch mehrere Proben nahm, weil der Erfolg eigentlich ein negativer war. Grosse prismatische Krystalle von Goshen in Massachusetts, der Basisfläche und sehr kleinen Rhomboëderflächen, aus dunkel-, innen hellgrün, auch indigoblau gefleckt, erwachsen in Granit; vor dem Löthrohr zu blasigem, grünem grauen Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt alkalisch, geglüht wird es graulichweiss und reagirt schwach. Mit Phosphorsalz giebt es ein klares Glas, welches heiss mit Eisen reagirt. — Blassgrüne, durchsichtige Krystalle von Campolongo in Tessin; das blass grünlichweisse Pulver reagirt schwach alkalisch, nach dem Glühen ein wenig stärker. Vor dem Löthrohr schmilzt er mit einigem Aufwande zu weissem, blasigem Glase. Ein ganzer, im Glaskolben

Folge der rhomboëdrischen Spaltbarkeit; $H = 3,0 - 4,0$. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar; das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird durch Glühen graulichbraun und reagirt dann schwächer und langsamer.

Magnesiaglimmer aus dem Bedrettothale im Canton Tessin in der Schweiz; grosse, blättrige Spaltungstücke, schwärzlichgrün, sehr dünne Lamellen bouteillengrün, perlmutterartig glänzend. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar, in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird geglüht graulichbraun, wobei die Reaction schwächer und langsamer eintritt. — Der mit dem Margarit von Pfäfers verwachsene Magnesiaglimmer, kleinblättrig, bouteillengrün, mit mehr glasartigem Perlmutterglanz im Gegensatz zum Margarit, halbdurchsichtig, vor dem Löthrohr zu perlgrauem Email schmelzbar, reagirt als Pulver intensiv alkalisch, wird geglüht blassgelb und reagirt fast ebenso stark. Nach diesen und den früheren Proben lässt sich also Magnesiaglimmer (Biotit oder Phlogopit) durch seine starke alkalische Reaction leicht vom Kaliglimmer unterscheiden, selbst wenn die Farbe nicht zur Erkennung dienen sollte.

Grammatit vom St. Gotthard. Krystallinische Aggregate von vorherrschend mehr oder weniger dunkelgrünem Grammatit (sogenanntem Strahlstein) mit grünlichschwarzem Magnesiaglimmer, worin die langgestreckten Grammatitkrystalle deutlich ∞P , zum Theil auch die Längsflächen ausgebildet zeigen und vollkommen prismatisch spaltbar sind. Die Grösse wechselt bedeutend, indem dünne, nadelförmige und bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange und 2 Linien dicke Krystalle in dem Aggregate vorkommen, womit die Farbe und Durchsichtigkeit wechselt, der Glanz ist glasartig. Vor dem Löthrohr und selbst schon in der Spiritusflamme geglüht werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, schmelzen vor dem Löthrohr zu gelblichem, glasigen Email. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird geglüht ein wenig gelblich, reagirt langsamer, aber ebenso stark. Wegen des jedenfalls geringen Eisengehaltes kann man diesen Strahlstein zum Grammatit zählen.

durchsichtig; das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, ge-
glüht nimmt es einen gelblichen Ton an und reagirt deutlich
alkalisch. Ein eben solcher kleiner geschliffener Smaragd
veränderte beim Glühen die Farbe, blassgelb bis fast farblos
werdend, doch kam bei der Abkühlung die frühere Farbe
wieder.

Muscovit von Darby road, drei Meilen von Philadelphia
in Pennsylvanien, grosse, bräunlichgraue Spaltungsstücke,
seitlich ∞P und $\infty P\infty$ vorhanden; dünne Spaltungslamellen
sind gelblich wasserfarbig und durchsichtig. Vor dem Löth-
rohr weiss und durchscheinend geworden schmilzt dieser
Glimmer zu graulichweissem, emailartigen Glase. Das weisse
Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird durch Glühen gelb-
lichweiss, langsamer und schwächer reagirend. Jedenfalls
ist die Reaction des Muscovit, wie die früheren Versuche
zeigten, eine mehr oder weniger schwache, verglichen mit der
starken Reaction des Magnesiaglimmers.

Lithionit von Zinnwalde in Böhmen, gelblichgraue lamel-
lare Krystalloide mit federartiger Streifung; dünne Spaltungs-
lamellen sind gelblich wasserfarbig und durchsichtig. Vor
dem Löthrohr leicht mit Aufwallen schmelzbar zu schwärz-
licher Schlacke, zeigt mit saurem, schwefelsauren Kali ge-
schmolzen starke Lithionreaction. Schwierig zu schuppiger
Pulver zerreiblich, welches blassgelblich ist und schwach
aber doch entschieden alkalisch reagirt; durch Glühen wird
dieses graulichbraun und reagirt ebenso schwach. In der
schwachen Reaction stimmt der Lithionit mit dem Lepid-
olith überein, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem letz-
teren die Reaction nach dem Glühen entschieden schwächer
ist.

Magnesiaglimmer (ob Biotit?) von den Potomacfällen, fu-
f Meilen von George Town in Delaware (nahe Washington
City); krystallinisch-blättrige Massen, ähnlich dem aus Tiro-
l, graulich- bis schwärzlichgrün, je nach der zunehmenden
Grösse der Lamellen, dünne Blättchen bouteillengrün durch-
scheinend bis durchsichtig, stark glänzend mit glasartigem
Perlmutterglanz, wenig spröde, nicht deutlich elastisch,
dünne Lamellen beim Biegen zerbrechen, doch wohl mehr

der rhomboëdrischen Spaltbarkeit; $H = 3,0 - 4,0$. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar; grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird durch Glühen graulichbraun und reagirt dann schwächer und langsamer.

Magnesiaglimmer aus dem Bedrettothale im Canton Tessin oder Schweiz; grosse, blättrige Spaltungsstücke, schwärzgrün, sehr dünne Lamellen bouteillengrün, perlmutterartig glänzend. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar, in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird durch Glühen graulichbraun, wobei die Reaction schwächer und langsamer eintritt. — Der mit dem Margarit von Pfäfers verwandene Magnesiaglimmer, kleinblättrig, bouteillengrün, mit glasartigem Perlmutterglanz im Gegensatz zum Margarit, halbdurchsichtig, vor dem Löthrohr zu perlgrauem Email schmelzbar, reagirt als Pulver intensiv alkalisch, wird durch Glühen blassgelb und reagirt fast ebenso stark. Nach diesen und den früheren Proben lässt sich also Magnesiaglimmer (Muscovit oder Phlogopit) durch seine starke alkalische Reaction leicht vom Kaliglimmer unterscheiden, selbst wenn die Farbe nicht zur Erkennung dienen sollte.

Grammatit vom St. Gotthard. Krystallinische Aggregate vorherrschend mehr oder weniger dunkelgrünem Grammatit (sogenanntem Strahlstein) mit grünlichschwarzem Magnesiaglimmer, worin die langgestreckten Grammatitkrystalle meist ∞P , zum Theil auch die Längsflächen ausgebildet sind und vollkommen prismatisch spaltbar sind. Die Grösse wechselt bedeutend, indem dünne, nadelförmige und bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange und 2 Linien dicke Krystalle in dem Aggregate vorkommen, womit die Farbe und Durchsichtigkeit wechselt, der Glanz ist glasartig. Vor dem Löthrohr und selbst schon in der Spiritusflamme gegläht werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, schmelzen vor dem Löthrohr zu gelbbraunem, glasigen Email. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird gegläht ein wenig gelblich, reagirt langsamer, aber ebenso stark. Wegen des jedenfalls geringen Eisengehaltes kann man diesen Strahlstein zum Grammatit zählen.

keit nach einer Richtung sehr vollkommen, nach einer zweiten darauf rechtwinkligen deutlich, nach einer dritten auf die vorhergenannten rechtwinkligen Richtung unvollkommen. Die dünnen, nahezu rectangulären Spaltungslamellen sind durchsichtig genug, um sie im polarisirten Lichte untersuchen zu können. Im Stauroskop stellt sich das Kreuz nach den Seiten des Rechteckes und wird bei 45° Drehung weiss- oder blassröthlich. Im Nörrenberg'schen Polarisationsmikroskop zeigen sich auf den Spaltungslamellen die beiden ovalen Ringssysteme optisch zweiaxiger Krystalle; die Ebene der optischen Axen rechtwinklig gegen die beiden deutlichen Blätterdurchgänge. Die Mittellinie positiv, wie Descloiseaux angegeben hat; schaltet man bei gekreuztem Spiegel und Nicol ein dünnes Blättchen zweiaxigen Glimmers so zwischen das Objectiv und die Spaltungslamelle, dass die Axenebene des Glimmer 45° gegen die Polarisationssebene des Spiegels gedreht ist, so stellen sich die Scheiteltangenten der auseinandergerückten dunklen Hyperbeln parallel der Axenebene des Glimmers.

Das Mineral besitzt — besonders auf den vollkommenen Spaltungsflächen — einen ziemlich lebhaften perlmutterähnlichen Glanz und auf frischem Bruche eine röthlichweisse bis fleischrothe Farbe, welche an verwitterten Stellen ins Braune übergeht. Die Härte wurde = 4,2, das spec. Gew. = 2,309 bis 2,310 (in Pulverform) bestimmt. Beim Erwärmen war Elektricität nicht zu bemerken.

Vor dem Löthrohr schmilzt es unter merklichem Aufblähen und Krümmen (letzteres besonders in dünnen Splittern) ziemlich leicht zu einem trüben, blasigen Glase. Das feine Pulver reagirt mit einem Tropfen Wasser auf Curcupapier in kurzer Zeit deutlich alkalisch. Von Salzsäure wird es sehr schnell unter Bildung vollkommener Gallerte zersetzt.

Das Mineral findet sich in einem bräunlichgrauen etwas zersetzten Melaphyrmandelstein in Partien von Hühnergrösse mit etwas Calcit.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	39,60	p.C. mit 21,1 p.C. Sauerstoff
Thonerde	31,55	" " 14,7 " "
Kalkerde	11,98	" " 3,4 " "
Natron	4,10	" " 1,2 " "
Wasser	13,10	" " 11,6 " "
	<u>100,33</u>	

Die ziemlich zahlreich vorhandenen Analysen dieses Minerals geben

36,8 — 41,0	Kieselsäure,
30,0 — 33,0	Thonerde,
10,7 — 15,4	Kalkerde,
0 — 6,5	Natron,
11,5 — 13,4	Wasser

und weichen damit soweit von einander ab, dass verschiedene chemische Formeln für die einzelnen Vorkommnisse anwendbar wären. Nichtsdestoweniger macht es die Uebereinstimmung der krystallographischen und optischen Eigenschaften der verschiedenen Varietäten rathsam, alle unter einer Species zu begreifen.

Die Abweichungen in den Bestandtheilen lassen sich sowohl aus ursprünglichen Verschiedenheiten der absetzenden Solutionen, als auch durch daraufgefolgte Auslaugungsproceße erklären. Bei dem geringen Widerstand, welchen das Mineral lösenden Agentien entgegensetzt, hat besonders der letztere Gedanke die meiste Wahrscheinlichkeit für sich.

Analogie und Experiment sprechen dafür, dass durch die Atmosphärlilien Kieselsäure und Alkali extrahirt worden. Bei einer Vergleichung der Analysen*) sieht man fast durchgängig die Kieselsäure mit dem Natrongehalt abnehmen.

*) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, p. 791 (c.).

XXXIII.

Mittheilungen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus. d. Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a./M.
von 1866—1867.)

1) Ueber ein sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe
zu Schwefelwasserstoffgas.

Die Eigenschaft eines Gemisches von Thalliumtrioxyd und sogenanntem Goldschwefel (Antimonsupersulfid), sich bei einer verhältnissmässig ganz schwachen Friction ruhig zu entzünden, auf welche ich vor längerer Zeit aufmerksam gemacht *), so wie die von Dr. Carstanjen jüngst beobachtete Thatsache, dass Schwefelwasserstoffgas beim Aufströmen auf Thalliumtrioxyd sich entzündete, gab mir Veranlassung zur Anstellung einer grossen Reihe von Versuchen, um zu ermitteln, ob nicht vielleicht noch andere Stoffe ein ähnliches Verhalten zu Schwefelwasserstoffgas zu erkennen geben möchten. Es lag die Vermuthung nahe, dass besonders solche Körper diese Eigenschaft mit dem Thalliumtrioxyd gemein haben möchten, welche sich sowohl durch einen grossen Sauerstoffgehalt, wie dadurch auszeichnen, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffs mit Leichtigkeit auf andere Körper übertragen. In der That fand ich im Verfolge meiner Versuche diese Vermuthung im Ganzen genommen, bestätigt, indess wurden dabei doch auch solche Stoffe von mir ermittelt, welche, völlig sauerstofffrei, dennoch ein ganz gleiches Verhalten zu genanntem Gase bezeugten.

Mit Uebergebung einer grossen Anzahl von Stoffen, welche sich im Ganzen genommen völlig indifferent zu Schwefelwasserstoffgas verhielten, will ich hier nur derjenigen Erwähnung thun, welche sich durch ein besonders auffallendes Verhalten zu diesem Gase auszeichneten. Bei diesen meinen Versuchen wurde ein Gas in Anwendung gebracht, welches bei seinem Aufströmen auf die nachbenannten Stoffe zuvor

*) Man vergl. d. Jahresber. f. d. Rechnungsjahr 1865—1866, p. 56.

Hanshofer: U

Kieselsäure
Thonerde
Kalkerde
Natron
Wasser

über einen Thomsonit von der Seisser Alpe. 307

39,60	p.C. mit 21,1 p.C. Sauerstoff
31,55	" " "
11,98	" " 14,7 "
4,10	" " 3,4 "
13,10	" " 1,2 "
100,33	" " 11,6 "

zahlreich vorhandenen Analysen dieses

36,8	—	41,0	Kieselsäure,
30,0	—	33,0	Thonerde,
10,7	—	15,4	Kalkerde,
0	—	6,5	Natron,
11,5	—	13,4	Wasser

am weitest von einander ab, dass verschiedene
für die einzelnen Vorkommnisse anwend-
ichst adestoweniger macht es die Uebereinstim-
stallographischen und optischen Eigenschaften
den Varietäten rathsam, alle unter einer Species

sichungen in den Bestandtheilen lassen sich
sprünglichen Verschiedenheiten der absetzenden
als auch durch daraufgefolgte Auslaugungspro-
n. Bei dem geringen Widerstand, welchen das
den Agentien entgegengesetzt, hat besonders der
ke die meiste Wahrscheinlichkeit für sich.
und Experiment sprechen dafür, dass durch die
en Kieselsäure und Alkali extrahirt worden. Bei
sichung der Analysen*) sieht man fast durch-
Kieselsäure mit dem Natrongehalt abnehmen.

Wernersberg, Handb. d. Mineralchemie, p. 791 (c.).

Gas blitzschnell. *Jodsaures Bleioxyd* verhält sich indifferent. *Jodsaures Thalliumoxydul* entzündet das Gas schnell, unter Ausstossung eines starken, röthlich gefärbten Joddampfes. *Jodsaures Kupferoxyd* erhitzt sich stark, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Chromoxyd* kommt zum schwachen Glühen, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden; ebenso verhält sich das *jodsaure Quecksilberoxydul*, das *jodsaure Uranoxyd*, das *jodsaure Wismuthoxyd* und das *jodsaure Eisenoxydul*. *Bernsteinsaures Silberoxyd* verwandelt sich, unter Ausstossung eines sehr starken weissen Dampfes in Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden. *Oxalsaures Silberoxyd* wird unter schwach zischender Verpuffung zersetzt, ohne das Gas zu entzünden. *Weinsaures Silberoxyd* verwandelt sich augenblicklich in sehr poröses lockeres Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden und ohne sich erheblich zu erhitzen; ebenso verhält sich das *äpfelsaure Silberoxyd*, mit dem Unterschiede, dass sich dasselbe etwas stärker erhitzt und eine grosse Menge eines weissen Dampfes ausstösst. *Oxalsaures Quecksilberoxyd* schwärzt sich, unter Verknistern und Ausstossung einer grossen Menge weisser Quecksilberdämpfe, entzündet aber das Gas nicht. *Oxalsaures Quecksilberoxydul* verhält sich ähnlich, ohne jedoch das Phänomen des Verknisterns zu zeigen. *Chromsaures Kupferoxyd*, erhalten durch gegenseitige Zerlegung von salpetersaurem Kupferoxyd und neutralem chromsauren Kali, wird augenblicklich glühend und entzündet das Gas. *Chromsaures* und *chlorsaures Thalliumoxydul* verhalten sich indifferent, dergleichen *neutrales chromsaures Bleioxyd*; dagegen entzündet das *chromsaure Wismuthoxyd* das Schwefelwasserstoffgas blitzschnell. *Jodstickstoff* explodirt beim Aufleiten des Gases momentan, ohne das Gas zu entzünden. *Mit Platinschwarz: eingeriebene Schiesswolle* verpufft beim Daraufleiten des Gases augenblicklich. *Bromsaures Silberoxyd* entzündet das Gas blitzschnell. *Bromsaures Thalliumoxydul* verhält sich indifferent. *Bromsaures Quecksilberoxydul* entzündet das Gas augenblicklich, während das *bromsaure Quecksilberoxyd* sich völlig passiv verhält.

eine kleine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche zu passieren hatte und aus einer circa 1 Linie weiten Glasröhre entwich. Das Gas, in einem einer Doeberiner'schen Zündmaschine ähnlichen Apparate, aus erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt, ward jedesmal unter nicht allzuschwachem Druck direct auf die zuvor theils ganz fein geriebenen, staubtrocknen, in einem Porcellanschälchen befindlichen Stoffe geleitet, so zwar, dass der Gasausströmungsröhre die Versuchsobjecte jedesmal auf einige nur wenige Linien betragende Entfernung genähert wurden.

Chemisch reines, staubtrocknes *Mangansuperoxyd*, dergleichen *Bleisuperoxyd* entzündet das Schwefelwasserstoffgas blitzschnell; *Mangansuperoxydhydrat* verhält sich indifferent. Das auf elektrolytischem Wege gewonnene, oftmals mit Wasser ausgesüsste, gehörig getrocknete und fein gepulverte *Mangansuperoxyd* entzündet das Gas augenblicklich unter Bildung von Schwefelsilber. *Barymsuperoxyd* erhitzt sich, dem Gasstrom nur kurze Zeit ausgesetzt, sehr stark, unter Verwandlung in Schwefelbaryum. Staubtrocknes *Kupfersuperoxyd* erglüht, ohne das Gas zu entzünden, ebenso verhält sich das *Nickelsuperoxyd*. *Kobaltsuperoxyd* verhält sich völlig indifferent. *Silbersuperoxyd* erhitzt sich sehr stark, unter Bildung von Schwefelsilber; kommt aber weder zum Glühen, noch entzündet es das Gas. *Phosphorkupfer* (das durch Kochen einer gesättigten Kupfervitriollösung mit Phosphor bereitete Präparat) erhitzt sich bis zum schwachen Erglühen, aber ohne das Gas zu entzünden. *Acetylsilber* explodirt beim Daraufleiten des Gases blitzschnell mit grosser Heftigkeit. *Acetylsilber-Ammoniak* wird glühend, ohne zu explodiren und ohne das Gas zu entzünden. *Chlorigsaures Bleioxyd* entzündet das Gas blitzschnell ohne Explosion. *Chlorsaures Silbersuperoxyd-Natron* sowie *chlorsaures Silberoxyd-Kali* (über deren leichte Gewinnungsweise später ausführlich Bericht von mir erstattet werden wird) entzünden das Gas blitzschnell, ohne Verpuffung. *Kobaltsaures Silberoxyd* explodirt momentan aufs heftigste. *Chromsaures Silberoxyd* verwandelt sich, unter Ausstossung eines sehr starken weissen Dampfes in Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Silberoxyd* entzündet das

tischem Wege eignet, der man zugleich eine ganz beliebige Concentration geben kann, um sie für längere Zeit benutzen zu können, erhält man, meinen Beobachtungen zufolge, wenn man zu einer Auflösung von Platinchlorid so lange fein gepulvertes kohlenaures Natron setzt, bis kein Aufbrausen (von entweichender Kohlensäure herrührend) mehr wahrzunehmen ist, dann eine kleine Quantität Stärkezucker darin auflöst und schliesslich so viel Kochsalz hinzufügt, bis beim Verplatiniren das sich ausscheidende Metall nicht mehr schwärzlich erscheint, sondern eine rein weisse Platinfarbe zu erkennen giebt. — Handelt es sich darum, kleinere aus den oben genannten unedlen Metallen gefertigte Gegenstände in grosser Anzahl auf einmal und zwar nur oberflächlich mit einer ganz dünnen Schicht Platin zu bekleiden, z. B. kupferne Nägel, messingene Nadeln u. dergl., so lässt sich diess schon durch eine einfache Contactwirkung zu Wege bringen. Es genügt nämlich dazu schon, dass man die zu verplatinirenden kleinen Gegenstände in ein *siebartig durchlöcherntes Zinkgefäss* legt und dieses in die bis auf circa 60° C. erwärmte Platinlösung auf wenige Augenblicke eintaucht, die Gegenstände sodann abwäscht und schliesslich in Sägespänen trocknet.

4) Ueber ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbanstrichs vorzubereiten.

Es ist eine allseitig bekannte Erfahrung, dass Oelfarbanstriche auf Zink, welches namentlich den Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, nicht haften. Man hat zwar in neuerer Zeit verschiedenartige Mittel in Vorschlag gebracht, diesem Uebelstande abzuhelpen, indess, meines Wissens, bis jetzt ohne besonderen Erfolg. Bereitet man indess, meinen Erfahrungen zufolge, eine Art Beize (mit welcher man das Zinkblech vor seinem Anstrich mit Oelfarben gleichförmig überpinselt), welche die Eigenschaft hat bei ihrer Berührung mit metallischem Zink, dessen Oberfläche in eine dünne Schicht von basischem Chlorzink und gleichzeitig in sogenanntes amorphes Messing zu verwandeln, so erreicht man seinen Zweck, ein solch vorbereitetes Zinkblech mit einem dauerhaften Oelfarb-

anstrich zu versehen, auf das Vollständigste. Eine Beize von der folgenden Zusammensetzung hat sich zu dem genannten Zwecke vollkommen bewährt. Man löst 1 Th. Kupferchlorid, 1 Th. salpetersaures Kupferoxyd, 1 Th. Salmiak in 64 Th. Wasser, dem man noch 1 Th. rohe käufliche Salzsäure zusetzt, auf. Ein Zinkblech, welches mit dieser Beize mittelst eines breiten Pinsels bestrichen wird, nimmt unmittelbar nach erfolgtem Anstrich eine tief schwarze Farbe an, die sich nach dem Eintrocknen (d. h. nach Verlauf von ca. 12—24 Stunden) in eine schmutzig dunkel weissgraue Farbenntance verwandelt, auf welcher nunmehr jeder Oelfarbanstrich fest haftet. Eine auf diese Weise behandelte, einige 20 Fuss lange und 6 Fuss hohe, mit einem grünen Oelfarbanstriche versehene Zinkblechverkleidung hat sich im Freien, und zwar allen Witterungseinflüssen des vorigen Sommers und während dieses Winters ausgesetzt, aufs Vollständigste bewährt.

5) Verwendung eines Decoctes der Guillayarinde (Seifenwurzelrinde) für physikalische Zwecke.

Mit einem *möglichst concentrirten* Decoct der Guillayarinde lassen sich, meinen Beobachtungen zufolge, ungewöhnlich grosse, lange andauernde, nicht leicht zerspringende und dabei äusserst dünnwandige, den Seifenblasen vollkommen gleichende Gestalten mit prächtig schillernden Farben erzeugen. Zu dem Ende braucht man nur den Hals eines circa 3 Zoll weiten Glasrichters mit einer 2 Fuss langen Caoutchoucöhre zu verbinden, die weite Trichteröffnung horizontal einige Zoll tief in das kalte Decoct (das sich bezüglich der hier in Rede stehenden Eigenschaft *jahrelang* brauchbar erweist) einzutauchen und dann langsam und vorsichtig die an den Seitenwänden des Trichters haftende schleimige Flüssigkeit durch schwaches Einblasen von Luft zu beliebig grossen Blasen anschwellen zu lassen. Hat man *zwei* solche Trichter vorgerichtet, so lässt sich, indem man eine bereits angefertigte Blase mittelst der Caoutchoucöhre an einem passenden Stative aufgehängt, mit einer zweiten gleich grossen Blase jene kräftig anstossen, ohne dass ein Zerplatzen der

einen oder der anderen Blase zu befürchten steht, ja man kann, indem man die eine Blase mit der Caoutchoucröhre aufgehängt hat, den Glastrichter der anderen Blasvorrichtung hart an diese Blase ansetzen, ohne befürchten zu brauchen, dass die Blase platzt; es lässt sich sogar mit dem angesetzten Trichterrohre die Blase noch bedeutend erweitern und ist man überdiess auch im Stande, auf diese und ähnliche Weise die mannichfaltigsten Hohlgestalten zu Wege zu bringen, sobald man nur die Luft in der angenäherten Trichtervorrichtung recht behutsam und langsam comprimirt.

6) Ueber die Anfertigung eines ungemein lockeren reinen Chromoxyds.

Reibt man 1 Gewth. *Pikrinsäure* mit 2 Gewth. fein gepulvertem und vollkommen ausgetrockneten *doppelchromsauren Ammoniak* innig zusammen (wobei man weder eine Entzündung noch Explosion zu befürchten hat), so erhält man ein Gemisch, welches in einem flachen Porcellanschälchen mit einem glimmenden Holzspan berührt, unter lebhaftem Funkensprühen sich zersetzt und ein *ausgezeichnet schönes, überaus lockeres* Chromoxyd von hellgrüner Farbe hinterlässt. Bei Wiederholung dieses besonders zu einem Collegienversuch sich eignenden Verfahrens thut man gut, dem Porcellanschälchen einen grossen umfangreichen Bogen weissen Papiers zu unterbreiten.

7) Ueber den Einfluss, welchen gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproduct ausüben.

Benetzt man oberflächlich ein circa 1 Zoll langes und 2 bis 3 Linien im Durchmesser haltendes (in Cylinderform gebrachtes) Stück Rhodanquecksilber (eine gewöhnliche sogenannte Pharaoschlange) mit einer *mässig* concentrirten alkoholischen Lösung von *Schellack*, so sieht man nach erfolgtem Austrocknen des kleinen Cylinders, bei seiner durch einen angenäherten brennenden Holzspahn erfolgenden Zersetzung, schlangenähnliche Gebilde von *gesprenkeltem* Ansehen ent-

strich zu versehen, auf das Vollständigste. Eine Beize von der folgenden Zusammensetzung hat sich zu dem genannten Zwecke vollkommen bewährt. Man löst 1 Th. Kupferchlorid, 1 Th. salpetersaures Kupferoxyd, 1 Th. Salmiak in 64 Th. Wasser, dem man noch 1 Th. rohe käufliche Salzsäure zusetzt, auf. Ein Zinkblech, welches mit dieser Beize mittelst eines breiten Pinsels bestrichen wird, nimmt unmittelbar nach erfolgtem Anstrich eine tief schwarze Farbe an, die sich nach dem Eintrocknen (d. h. nach Verlauf von ca. 12—24 Stunden) in eine schmutzig dunkel weissgraue Farbensäule verwandelt, auf welcher nunmehr jeder Oelfarbanstrich fest haftet. Eine auf diese Weise behandelte, einige 20 Fuss lange und 6 Fuss hohe, mit einem grünen Oelfarbanstriche versehene Zinkblechverkleidung hat sich im Freien, und zwar allen Witterungseinflüssen des vorigen Sommers und während dieses Winters ausgesetzt, aufs Vollständigste bewährt.

5) Verwendung eines Decoctes der Guillayarinde (Seifenwurzelrinde) für physikalische Zwecke.

Mit einem *möglichst concentrirten* Decoct der Guillayarinde lassen sich, meinen Beobachtungen zufolge, ungewöhnlich grosse, lange andauernde, nicht leicht zerspringende und dabei äusserst dünnwandige, den Seifenblasen vollkommen gleichende Gestalten mit prächtig schillernden Farben erzeugen. Zu dem Ende braucht man nur den Hals eines circa 2 Zoll weiten Glastrichters mit einer 2 Fuss langen Caoutchouc-röhre zu verbinden, die weite Trichteröffnung horizontal einige Zoll tief in das kalte Decoct (das sich bezüglich der hier in Rede stehenden Eigenschaft *jahrelang* brauchbar erweist) einzutauchen und dann langsam und vorsichtig die an den Seitenwänden des Trichters haftende schleimige Flüssigkeit durch schwaches Einblasen von Luft zu beliebig grossen Blasen anschwellen zu lassen. Hat man *zwei* solche Trichter vorgerichtet, so lässt sich, indem man eine bereits angefertigte Blase mittelst der Caoutchouc-röhre an einem passenden Stativ aufgehängt, mit einer zweiten gleich grossen Blase jene *kräftig* antossen, ohne dass ein Zerplatzen der

9) Leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen Sauerstoffgases.

Eine sehr einfache Bereitungsweise von *chemisch reinem*, weder Spuren von Chlor noch Ozon enthaltenden Sauerstoffgase besteht darin, dass man trockenes, fein zerriebenes *übermangansaures Kali* in einer kleinen Glasretorte oder Kugelhöhre schwach erhitzt. Man erhält dabei zwar nur ca. 10 p.C. des in dem genannten Salze enthaltenen Sauerstoffs, indess lässt sich der nicht unbedeutende lockere und staubtrockene Rückstand des zerlegten Salzes, welcher aus einem Gemisch von mangansaurem Kali und Manganoxyd besteht, sehr leicht auf bekannte Weise wieder in übermangansaures Kali überführen.

XXXIV.

Notizen.

1) Ueber die Zersetzung des Terpentinsöls bei der Glühhitze.

Von

H. Hlasiwetz und F. Hinterberger.

Leitet man Terpentinsöldampf durch eine rothglühende eiserne Röhre, welche mit Porcellanstücken angefüllt ist, so erhält man als Zersetzungsproducte ein Gas, etwas Kohle und in einer Condensationsvorrichtung eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruch, welche leichter als Wasser ist. Die Kohle legt sich als spiegelnder schwarzer Ueberzug auf das Porcellan, das Gas brennt wie Leuchtgas. 100 C.C. Terpentinsöl gaben im Durchschnitt 60 C.C. Flüssigkeit, etwa 16,800 C.C. Gas und 2 Grm. Kohle.

Destillirt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man ein goldgelbes Rectificat und eine schwarze theerartige Masse als Rückstand. 100 C.C. des braunen Rohproducts gaben 81 C.C. gelbes Oel, dessen Geruch viel reiner und angenehmer war als früher. Das Rectificat der flüssigen Zersetzungsproducte betrug mithin etwa die Hälfte des angewandten Terpentinsöls. Es wurde mit geschmolzenem Chlor-

calcium erwärmt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Ein Liter gab hierbei folgende Mengen bei den bezeichneten Temperaturen:

100 C.C.	bei	107—130° C.
50 "	" "	130—135° "
70 "	" "	135—140° "
90 "	" "	140—145° "
100 "	" "	145—150° "
220 "	" "	150—160° "
150 "	" "	160—170° "
90 "	" "	170—180° "
50 "	" "	180—190° "
40 "	" "	190—200° "
40 "	" "	Rückstand.

Jede dieser zehn gelblich gefärbten Fractionen wurde nochmals für sich fractionirt und es wurden hierbei bis 110° farblose und von 110—200° lichtgelbe Flüssigkeiten erhalten.

Die Fractionen wurden immer bei, von fünf zu fünf Grad steigender Temperatur abgenommen.

Die erste derselben ging nun schon bei 60° über; ihre Menge war die kleinste. Die Quantitäten stiegen dann, bis das Thermometer 140° erreichte.

Zwischen 140 und 160° destillirte der grösste Theil. Zuletzt erreichte das Thermometer 200°. Ein kleiner Rest in der Retorte war rothbraun gefärbt. Die Partie, welche zwischen 160 und 170° erhalten war, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_5H_8 , also einem Isomeren des Terpentins am nächsten kamen. Allein eine neue fractionirte Destillation dieses Antheils gab zuerst eine farblose sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 30° in ein schwaches Sieden gerieth. Bei dieser Destillation beobachtet man die merkwürdige Erscheinung, dass immer eine plötzliche Zersetzung eintritt, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt sind. Ohne äussere Wärmezufuhr erhöht sich dann die Temperatur bis auf 130°, die Flüssigkeit fährt fort zu sieden, färbt sich gelb und explodirt dann. Nach erfolgter Explosion findet man in der Vorlage eine rothgelbe Flüssigkeit und in der Retorte eine rothe dickliche Masse. Während

der Zersetzung entwickelt sich eine Masse weisser Dämpfe, welche wie die des Aldehyds die Schleimhäute der Augen und des Kehlkopfes afficiren. Wäscht man die rothen Zersetzungsproducte mit Wasser, so nimmt dieses eine saure Reaction an und reducirt Silberlösung mit Leichtigkeit. Der in Wasser unlösliche Theil löst sich sehr leicht in Alkohol und färbt die Haut dauernd orangeroth.

Wie man sieht liefert also die Zersetzung des Terpentinöls in der Hitze eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Trennung voraussichtlich schwierig und zeitraubend sein wird. Die Vff. geben daher vorläufig bloss diese Notiz, um anzuzeigen, dass sie mit einem genaueren Studium beschäftigt sind und behalten sich vor, das Resultat desselben später ausführlich mitzutheilen. Vorversuche haben bereits gezeigt, dass die meisten der Producte sich leicht nitriren und bromiren lassen. (Anz. d. Wien. Akad.)

2) Ueber das Einfachschwefelkobalt.

Von

Th. Hiortdahl.

(Compt. rend. t. 65, p. 75.)

Das wasserfreie Einfach-Schwefelkobalt ist noch nicht genau bekannt. Die Schwefelverbindung, welche man erhält, wenn man metallisches Kobalt mit Schwefel schmilzt, ist nach Proust von metallischem Glanze und grauer Farbe. Nach Berzelius ist es von graugelber Farbe und nach Berthier erhält man es beim Erhitzen von schwefelsaurem Salz mit Kohle als einen grauen magnetischen Körper.

Die Versuche, die ich angestellt habe, zeigen, dass es ausser dem Einfach-Schwefelkobalt noch eine zweite Verbindung von der Formel $\text{Co}_4\text{S}_3 = (\text{Co}_2\text{S} + 2\text{CoS})$ giebt und wahrscheinlich gehören auch die eben genannten Schwefelungsstufen hierher.

Wenn man über rothglühendes schwarzes Kobaltoxyd (Oxyd des Handels) Schwefelwasserstoffgas leitet, so scheidet sich eine Schwefelverbindung in kleinen geschmolzenen messingfarbenen Kugeln ab, die vom Magnet stark angezogen werden. Die Analyse gab:

aleum erwärmt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Ein Liter gab hierbei folgende Mengen bei den bezeichneten Temperaturen:

100 C.C.	bei	107—130° C.
50 "	" "	130—135° "
70 "	" "	135—140° "
90 "	" "	140—145° "
100 "	" "	145—150° "
220 "	" "	150—160° "
150 "	" "	160—170° "
90 "	" "	170—180° "
50 "	" "	180—190° "
40 "	" "	190—200° "
40 "	" "	Rückstand.

Jede dieser zehn gelblich gefärbten Fractionen wurde nochmals für sich fractionirt und es wurden hierbei bis 110° farblose und von 110—200° lichtgelbe Flüssigkeiten erhalten.

Die Fractionen wurden immer bei, von fünf zu fünf Grad steigender Temperatur abgenommen.

Die erste derselben ging nun schon bei 60° über; ihre Menge war die kleinste. Die Quantitäten stiegen dann, bis das Thermometer 140° erreichte.

Zwischen 140 und 160° destillirte der grösste Theil. Zuletzt erreichte das Thermometer 200°. Ein kleiner Rest in der Retorte war rothbraun gefärbt. Die Partie, welche zwischen 160 und 170° erhalten war, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_5H_8 , also einem Isomeren des Serpentinöls am nächsten kamen. Allein eine neue fractionirte Destillation dieses Antheils gab zuerst eine farblose sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 30° in ein schwaches Sieden gerieth. Bei dieser Destillation beobachtet man die merkwürdige Erscheinung, dass immer eine plötzliche Zersetzung eintritt, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt sind. Ohne äussere Wärmezufuhr erhöht sich dann die Temperatur bis auf 130°, die Flüssigkeit fährt fort zu siedeln, färbt sich gelb und explodirt dann. Nach erfolgter Explosion findet man in der Vorlage eine rothgelbe Flüssigkeit und in der Retorte eine rothe dickliche Masse. Während

wirbellosen Thieren fand, besteht wirklich aus Glykogen, wie sich aus den Eigenschaften ergibt. Wenn man es nach der Fällung durch Alkohol an freier Luft langsam trocknen lässt, damit nach dem Verdampfen des Alkohols es sich mit der Luftfeuchtigkeit sättige, so erhält man es immer als eine durchscheinende gummiartige Masse. In Pulverform scheidet es sich beim raschen Trocknen ab. In Berührung mit Casein und Albumin geht es nicht in Milchsäuregährung über; es zeigte erst nach mehreren Tagen eine sehr schwach saure Reaction. Dagegen erzeugt sich hierbei eine Substanz, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt und welche durch Bierhefe in Gährung versetzt wird. Der Vf. analysirte das Glykogen in verschiedenen Stadien der Austrocknung und erhielt sowohl für das bei 100° getrocknete als auch für das bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete die Formel $C_6H_{10}O_5$. Die über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz gab dagegen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Es bleibt also in diesem Falle 1 Mol. Wasser bei der Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$. Letztere Formel hält der Vf. für die richtige, da sie in vollständiger Uebereinstimmung mit den Untersuchungen des Dextrin von Musculus steht. Der Niederschlag, welchen Glykogen mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd giebt, besteht nach der Analyse des Vfs. aus $C_{12}H_{18}PbO_{10}$.

4) Conservirung des Schwefelwasserstoffwassers.

Lepage (Journ. d. pharm. et de chim. Avril 1866) giebt an, dass das Glycerin dem Schwefelwasserstoffwasser eine gewisse Stabilität ertheilt. Er verdünnt reines Glycerin mit gleichviel Wasser und sättigt das Gemisch mit Schwefelwasserstoffgas. Das Gemisch löst weniger Gas auf als reines Wasser, nämlich nur 60 Th., wenn reines Wasser 100 aufnimmt, aber die Lösung, welche nach der Bereitung 60° des Sulfhydrometers zeigte, ist so beständig, dass sie in einer öfters geöffneten Flasche aufbewahrt nach 2 Monaten noch 55° zeigte.

Kobalt 71,4

Schwefel 28,6

Die Formel Co_4S_3 fordert

Kobalt 71,09

Schwefel 28,91

Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit der von Troost, deren Zusammensetzung ist

Kobalt 71,5

Schwefel 28,5

Um das Einfach-Schwefelkobalt darzustellen muss man das Verfahren von Sainte-Claire Deville und Troost anwenden. Schmilzt man wasserfreies schwefelsaures Kobalt-oxyd mit Schwefelbaryum und überschüssigem Chlornatrium, so findet man nach dem Erkalten kleine glänzende Prismen in der geschmolzenen Masse verstreut. Dieselben sind stahlgrün, mit einem Stich ins Bronzengelbe und von ausgezeichnetem Metallglanz. In Säuren sind sie leicht löslich; sie lösen sich selbst obgleich langsam in Essigsäure. Bei Gegenwart von Wasser verwandeln sie sich nach und nach in Sulfat.

Die Analyse dieser Schwefelverbindung, die sich nur schwierig von anhängendem schwefelsauren Baryt und Schwefelbaryum befreien liess, gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Kobalt	62,6	64,5
Schwefel	37,4	35,5

Die Formel CoS fordert

Kobalt 65,22

Schwefel 34,78

Die Krystalle werden vom Magnet nicht angezogen, während die Verbindung Co_4S_3 diess sehr auffallend zeigt. Es bildet hier ein ähnliches Verhältniss wie bei den Schwefelverbindungen des Eisens statt.

Das einfach Schwefelkobalt findet sich überdiess in nicht krystallisirten Massen bei Bajpootanah in Ostindien und hat den Namen *Sycpoorit* erhalten.

3) Ueber das Glykogen

hat Bizio neuerdings Versuche angestellt (Compt. rend. t. 65, p. 175). Die stärkeähnliche Substanz, die der Verf. in den

füllter Flasche entbindet sich ziemlich viel Gas; ein anderer Geruch als der der Kohlensäure ist auch hierbei nicht wahrzunehmen.

Die Temperatur des Wassers ist stets höher als die mittlere Quelltemperatur, aber in verschiedenen Jahreszeiten nicht vollkommen constant.

Am 24. August 1863 betrug sie, bei $22^{\circ}\text{C.} = 17,6^{\circ}\text{R.}$ Luftwärme, oben im Schacht $15,8^{\circ}\text{C.} = 12,64^{\circ}\text{R.}$, am Ablauf $16^{\circ}\text{C.} = 12,8^{\circ}\text{R.}$ — die Temperatur des Wassers der Wasserleitung, welches zum Spülen der Krüge dient, war an diesem Tage $13,2^{\circ}\text{C.}$ und die des Pumpbrunnens am südlichen Ende von Niederselters, gegenüber dem Gasthause des Herrn Caspari, $11,7^{\circ}\text{C.}$

Am 11. April 1859 hatte dagegen, bei $12,7^{\circ}\text{C.} = 10,16^{\circ}\text{R.}$ Luftwärme, das Wasser des Selterser Mineralbrunnens oben im Schachte $15,1^{\circ}\text{C.} = 12,08^{\circ}\text{R.}$, am Ablauf $15^{\circ}\text{C.} = 12^{\circ}\text{R.}$ An diesem Tage zeigte das Wasser der Wasserleitung 9°C. und das des oben genannten Pumpbrunnens $9,6^{\circ}\text{C.}$

Die Wassermenge, welche die Selterser Mineralquelle liefert, ist sehr bedeutend, aber nicht immer ganz gleich.

Am obersten Ablauf flossen am 12. April 1859 in einer Minute

12 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

12,5 Liter

ab.

Aus den Krahnern, also bei einem um 12,5 Zoll tieferen Wasserstande, flossen ohne Druck einer aufgestauten Wasserskule ab:

am 12. April 1859 in einer Minute

17,76 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

19,40 Liter.

Jene Bestimmungen wurden ausgeführt, indem ich beobachtete, dass ein 8 Cölnische Maass = 11,5 Liter fassendes Gefäss sich im Mittel mehrerer Versuche in 57,5, beziehungsweise 55,0 Secunden füllte, — diese aber in der Art, dass ich alles an den 8 Krahnern, ohne Druck aufgestauten Wassers,

XXXV.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu
Niederselters.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,
Geheimen Hofrath.

Allgemeine und physikalische Verhältnisse.

Mineralquelle zu Niederselters, die seit Jahrhunderten
weitberühmte, der Prototyp wohlschmeckender
kommt nahe bei dem Orte Niederselters und zwar
demselben zu Tage. Die Fassung der Quelle ist
das Wasser in einem viereckigen, gemauerten,
gekleideten Schachte aufsteigt. Der Querschnitt
ist quadratisch, jede Seite misst 28 Zoll oder
Tiefe vom obersten Ablauf bis zum Boden be-
2 Zoll oder 3,66 Meter. 12 1/2 Zoll (37,5 Cm.)
den Ablauf befindet sich das Rohr, welches das
den Füllkrannen führt. Auf dem obersten Rande
liegt ein Kranz von Marmor und auf diesem ein
Holzdeckel.

Der Quelle erscheint zwar äusserst klar,
darin, bei sehr aufmerkamer Betrachtung,
schachte sichtbare, beim Prüfen des Inhalts
fluten, grossen, weissen Flasche leicht bemerk-
kerfarbige, der Hauptsache nach aus Eisen-
hende Flöckchen umher. Der Wasserspiegel
ende, grosse und ziemlich reichliche Gas-
bewegung; daneben bemerkt man zahllose,
ser entbindende, kleine Glasbläschen.

Das Selterser Wasser frisch gefüllten Glase
reichliche Gasperlen an.

Der Geschmack des Wassers ist erfrischend, weich, ein
prickelnd, äusserst angenehm, — einen
be nicht, wenn man nicht die Empfindung,
dem Wasser entbindende Kohlensäure in
nennen will. Beim Schütteln in halb ge-

Methode (Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. I, p. 178), bei 21,5° C. bestimmt, ergab sich gleich
1,00332.

B. Chemische Untersuchung.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Wässeriges Ammoniak erzeugt anfangs nur eine geringe Trübung, welche sich bald verstärkt.

Salzsäure veranlasst starke Kohlensäureentwicklung.

Chlorbaryum zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser gesetzt, veranlasst anfangs keine Trübung, allmählich bildet sich ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen sehr starken käsigen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke Trübung, später ziemlich erheblichen Niederschlag.

Ferridcyankalium färbt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser anfangs schwach, allmählich stärker blau.

Gerbsäure veranlasst anfangs eine schwache, allmählich eine stärkere violettrothe Färbung.

Gallussäure färbt schwärzlich violett, anfangs schwach, allmählich sehr deutlich.

Mit Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, tritt keine Blaufärbung ein (Abwesenheit von salpetrigsauren Salzen).

Beim Kochen liefert das Wasser einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag und nimmt stark alkalische Reaction an.

Die qualitative Analyse, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse angegebenen Methode ausgeführt, gab folgende Bestandtheile des Wassers zu erkennen:

Natron	Strontian
Kali	Kalk
(Cäslon)	Magnesia
(Rubidion)	Thonerde
Lithion	Eisenoxydul
Ammon	Manganoxydul
Baryt	(Kobaltoxydul)

ende Wasser, in ganzen Krügen auffangen liess. In
uten wurden 218, beziehungsweise 238, Krüge gefüllt,
en 9 elf Liter fassen.

Wassermenge, welche am oberen Ablauf freiwillig
verhält sich somit zu der an den 12,5 Zoll tiefer
Krahnen abfliessenden fast genau wie

2 : 3.

man von den beiden oben erwähnten Zahlen 17,76
s Mittel mit 18,58 und berechnet mit Hülfe dieser
ie Wassermenge, welche an den Krahnen in einer
n 24 Stunden abläuft, so ergeben sich

in einer Stunde 1114,8 Liter,

in 24 Stunden 26755,2 Liter.

n eine grosse, mit Selterser Wasser ganz ge-
2 Stunden lang stehen, so erscheint das Wasser
slich opalisirend; bei längerem Stehen wird
lisirend. Stets bemerkt man am Boden der
ach wenigen Stunden die abgesetzten Ocker-
e als solche in dem Wasser der Quelle sus-
Bei Zusatz von Salzsäure wird das opalisi-
Wasser unter starker Kohlensäureentwicke-
klar. Das Opalisiren rührt von dem ersten
phärischen Sauerstoffs her, welcher schon
assers von diesem aufgenommen wird. Er
dem im Wasser gelösten Eisenoxydul zu
erstgebildete Portionen sich, vereinigt mit
lsäure etc. niederschlagen und die weiss-
gen; später geht alles Eisenoxydul in
es sich nun als Hydrat in Gestalt ocker-
zt. Der beschriebene Process vollzieht
chon im Brunnenschachte, daher man
rflocken ausgekleidet findet. — Länger
s Wasser enthält kein Eisenoxydul
sehen von dem am Boden der Flaschen
st abgesetzten, geringen gelblichen
nen klar.

Wassers, mittelst der von mir neu
sreiche Wasser allein anwendbaren

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

a) 152,305 Wasser gaben 0,8770 Chlor-, Brom-, Jod-
silber, entsprechend 5,75818 p.M.

b) 134,169 Wasser gaben 0,7740, ent-
sprechend 5,76884 „
Mittel 5,76351 p.M.

2) *Bestimmung des Broms und Jods.*

a) 65296 Grm. Wasser wurden in einem eisernen Kessel zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht, der Rückstand mit kochendem Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat wieder unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht und der stark alkalische Rückstand mit grosser Vorsicht ganz gelinde geglüht. Man behandelte jetzt mit Wasser, engte das Filtrat ein, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, fügte wenige Gramm Schwefelkohlenstoff und 2 Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Schwefelsäure zu. Nach dem Schütteln erschien der Schwefelkohlenstoff schön violett gefärbt. Er wurde von der wässerigen (Bromalkalimetall enthaltenden) Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und dann so lange von einer verdünnten titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, bis der Schwefelkohlenstoff entfärbt erschien. Verbraucht wurden 10,6 C.C. einer Lösung, von der 20,11 C.C. 0,0035 Grm. Jod entsprachen. In 65296 Grm. Selterser Wasser sind daher 0,001845 Grm. Jod, entsprechend 0,0000282 p.M.

b) Die von dem das Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennte Flüssigkeit lieferte, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 2,0819 Grm. alles Brom und einen Antheil Chlor enthaltendes Chlor-Brom-Silber. 0,7043 Grm. desselben lieferten mit der grössten Vorsicht im Chlorstrom erhitzt 0,6956 Chlor-silber, die 2,0819 Grm. Chlor-Brom-Silber würden also, auf gleiche Art behandelt, geliefert haben 2,0562. Aus der Gewichtsabnahme = 0,0257 berechnet sich der Bromgehalt in 65296 Grm. Wasser zu 0,04616 Grm. Brom, entsprechend
0,000706 p.M.

ure Brom
Jod
ure Stickgas
(Sauerstoffgas)
(Leichtes Kohlenwasserstoffgas).

herten Bestandtheile waren ihrer geringen mehr quantitativ bestimmbar. — Zur hen wurden 150 Pfund Wasser verwandt. organische Substanzen liessen sich in Abdampfungsrückstände nicht mit Ben, ebensowenig salpetrigsaure Salze in (siehe oben).

enschachte abgesetzten Ocker, welcher und in sehr reiner Beschaffenheit zu sich, wie sich aus B. IV ergibt, noch theile nachweisen.

i entströmende Gas ist der Hauptsache einer mässigen Beimengung von Stick- ngen von Sauerstoff- und von leichtem

algse wurde in allen wesentlichen pelt ausgeführt. Das Verfahren und nachstehend angegeben. Das zu der Wasser ist am 24. August 1863 von n und in Flaschen mit eingeriebenen torium nach Wiesbaden transportirt ng der Kohlensäure wurde selbst- e vorbereitet.

Originalzahlen folgt unter II. die und unter III. die Zusammenstel- Wassers, dann folgt unter IV. die le sich abscheidenden Ockers und he der Quelle frei entströmen.

Wasser aus der Tiefe des Schachtes.

c) 250,398 lieferten 0,8654, entsprechend	3,45609	„
d) 230,044 lieferten 0,7952, entsprechend	3,45673	„
Mittel	3,45604	p. M.

6) Bestimmung der Kieselsäure.

An der Quelle gefüllte, 7—8 Liter fassende, weisse Glasflaschen liess man verschlossen und gegen Licht geschützt 2 Stunden stehen, bis sich die im Wasser suspendirten Ockerflöckchen abgesetzt hatten, dann entleerte man das obere, von Flöckchen freie Wasser in Glasflaschen von 2—3 Liter Inhalt. Der gesammte Inhalt je einer solchen wurde zu den Bestimmungen 6—9 verwandt.

a) 2470,5 Wasser lieferten, nach dem Abdampfen unter Zusatz von Salzsäure, Austrocknen des Rückstandes und Behandeln desselben mit Salzsäure und Wasser, 0,0524 Kieselsäure, entsprechend 0,02121 p. C.

b) 2415,5 Wasser lieferten 0,0514 Kieselsäure, entsprechend 0,02128 „
Mittel 0,02125 p. C.

7) Bestimmung des Eisenoxyduls und des suspendirten Eisenoxydhydrats.

a) Das in 6, a erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde mit Ammon gefällt, der Ueberschuss des Ammons durch gelindes Sieden entfernt, der Niederschlag abfiltrirt, wieder in Salzsäure gelöst und auf gleiche Art nochmals gefällt. 2470,5 Wasser lieferten 0,0066 Niederschlag, entsprechend 0,002671 p. M.

b) Das in 6, b erhaltene Filtrat lieferte 0,0063 Niederschlag, entsprechend 0,002608 „
Mittel 0,002640 p. M.

Da dieser Niederschlag ausser Eisenoxyd auch die geringen Antheile Phosphorsäure und Thonerde enthielt, so sind deren Mengen von demselben abzuziehen. Dieselben betragen nach 12 zusammen 0,000550 „

Rest: Eisenoxyd 0,002090 p. M.
entsprechend Eisenoxydul 0,001881 „

3) Bestimmung des Chlors.

Die Menge des Chlor-Brom-Jodsilbers beträgt nach 1	5,76351 p. M.
von geht ab das dem Brom entsprechende Silber	0,001659
dem Jod entsprechende	0,000052
Summe	0,00171 „
Rest: Chlorsilber	5,76180 p. M.
entsprechend Chlor	1,42448 „

4) Bestimmung der Schwefelsäure.

Wasser lieferten, mit Salzsäure angesäuert, durch concentrirt, und mit Chlorbaryum gefällt, 0,1492 Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,02124 p. M.
Wasser lieferten 0,1093 schwefel- entsprechend Schwefelsäure .	0,02128 „
Mittel	0,02126 p. M.

Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde genau nach dem oben angegebenen Verfahren *) ausgeführt. Das zum Versuchen angewogene, Kalkhydrat und Chlorealcium dienende Wasser war unmittelbar der Quelle entnommen und zwar das zu den Versuchen a) und b) eines Stechhebers, das aus der Tiefe des Apparats c) und d) mittelst des von mir

er oben aus dem Schacht.
er lieferten 0,7640 Kohlensäure, ent-
3,45184 p. M.
en 0,7654, entsprechend 3,45949 „

analyt. Chem., Jahrg. II, p. 49, — meine An-
emischen Analyse, 5. Aufl., p. 673 u. 691.
alyt. Chem. I, 175, — meine Anleitung zur
672.

Hiervon geht ab die kleine Menge beigemengten kohlensauren Strontians, welche

nach 12 beträgt 0,002180 p.M.

Der Rest ist der kohlensaure Kalk . . 0,308226 „

entsprechend Kalk 0,172606 „

9) Bestimmung der Magnesia.

Die in 8 erhaltenen Filtrate wurden zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch Glühen entfernt, die Rückstände mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt und diese in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt.

a) 2470,5 Wasser lieferten 0,6670 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia 0,09729 p.M.

b) 2415,5 Wasser lieferten 0,6387 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia . 0,09528 „

Mittel 0,09628 p.M.

10) Bestimmung des Kalis, Natrons und Lithions zusammen.

Eine abgewogene Menge Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, mit einer zur Fällung der Schwefelsäure eben genügenden Menge Chlorbaryum versetzt, durch Abdampfen concentrirt, mit reiner Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, die von dem kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Nachdem derselbe in Wasser aufgenommen war, wurden die obigen Operationen zur Abscheidung der Magnesia und des Kalks unter Anwendung möglichst geringer Reagentienüberschüsse wiederholt und schliesslich die reinen Chloralkalimetalle gewogen.

1000,6 Wasser lieferten 3,371 Chloralkalimetalle, entsprechend 3,36897 p.M.

1086,0 Wasser lieferten 3,6485, entsprechend 3,35958 „

Mittel 3,36427 „

Die Menge der durchschnittlich im Wasser
 flöckchen zu erfahren, wurde eine grössere
 es aus den Krähnen bei vollkommener
 tief, verwendet, nämlich 25654 Grm. Nach-
 re abgeschieden und der Ammonnieder-
 lt war, wurde er, um die unter diesen
 nz zuverlässige Correction für Phosphor-
 gehalt zu umgehen, in Salzsäure gelöst,
 Weinsteinsäure und Ammon versetzten
 efelammonium gefällt, das Schwefeleisen
 Schwefelzusatz im Wasserstoffstrom in
 übergeführt und als solches gewogen.
 18 Grm., entsprechend Eisenoxydul

0,002530 p. M.

in das zuvor gefundene

.....	0,001881 „
.....	0,000649 „
.....	0,000721 „

Form von Ockerflöckchen im Wasser
 , wie sich aus der unten mitgetheilten
 siebt, 46,19 Eisenoxyd 100 Ocker ent-
 ie Menge der im Wasser suspendirten
 1.

Bestimmung des Kalks.

re und Eisenoxyd befreiten Filtrate
 Ammon im Ueberschuss versetzt, die
 gerem Stehen abfiltrirt, etwas ausge-
 gelöst, mit Ammon unter Zusatz von
 n wieder ausgefällt, nach längerem
 ewaschen und die oxalsauren Salze
 n in kohlensaure Salze verwandelt.
 lieferten 0,7646 kohlensauren Kalk
 antian, entsprechend 0,309492 p. M.
 lieferten 0,7520, ent-

.....	0,311320 „
Mittel	0,310406 „

13) *Bestimmung des Natrons.*

Die Summe der fixen Chloralkalimetalle	
betrug nach (10)	3,36427 p. M.
Davon geht ab	
das Chlorkalium (11) mit	0,05727
das Chlorlithium (12)	0,00360
	zusammen 0,06087 "
Der Rest ist das Chlornatrium	3,30340 "
entsprechend Natron	1,75172 "

14) *Bestimmung des Ammons.*

a) 3009,96 Wasser wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Tubulatretorte stark concentrirt, der Rückstand nach Zusatz von reiner Kalkmilch in eine etwas Salzsäure enthaltende Vorlage destillirt, der entstandene Salmiak als Ammoniumplatinchlorid abgeschieden und aus diesem durch Glühen Platin dargestellt. Erhalten 0,0291 Grm., entsprechend Ammoniumoxyd 0,00254 p. M.

b) 3009,96 Wasser lieferten ferner 0,0293 Platin, entsprechend Ammoniumoxyd 0,00255 "
Mittel 0,002545 "

15) *Bestimmung der Salpetersäure.*

3009,96 Wasser wurden in einer Retorte auf einen geringen Rest eingedampft, der Rückstand nach Zusatz von reiner concentrirter Kalilauge, von Zink und frisch geglühter Eisenfeile erhitzt, das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak in einer etwas Salzsäure enthaltenden Vorlage aufgefangen und als Ammoniumplatinchlorid abgeschieden. Durch Glühen desselben wurden erhalten 0,0214 Grm. Platin, entsprechend Salpetersäure 0,00388 p. M.

16) *Bestimmung der Gesamtmenge der fixen Bestandtheile.*

281,75 Grm. Wasser lieferten in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft 1,0765 bei 180° C. getrockneten Rückstand, entsprechend 3,82076 p. M.

17) *Bestimmung des Stickgases.*

737 C.C. Wasser lieferten beim Auskochen und Auffangen des ausgetriebenen Gases über Kalilauge, reducirt auf 0° und

11) *Bestimmung des Kalis.*

den in 10 erhaltenen Chloralkalimetallen wurde das Kaliumplatinchlorid abgetrennt.

0,6 Wasser lieferten 0,1886 Kalium-
chlorid, entsprechend Kali 0,03633 p. M.

0,7 Wasser lieferten 0,203 Kaliumpla-
tinchlorid, entsprechend Kali 0,03603 „

Mittel 0,03618 „

Chlorkalium 0,05727 „

von des Lithions, Strontians, Baryts, Mangans, der
Thonerde und der Phosphorsäure.

Bestimmung dieser in kleineren Mengen vorhandenen
bestandteile ich genau nach den Methoden aus, welche
in der Auflage meiner Anleitung zur quantitativen
Analyse 2—695 angegeben habe. Da sich dieselben
in den Worten angeben lassen, so verweise ich auf
die dort.

lieferten:

schwefelsauren Baryt, entspre-
chend 0,00013 p. M.

schwefelsauren Strontian, ent-
sprechend 0,00153 „

schwefelfreies Mangansulfür, ent-
sprechend 0,00032 „

schwefelsaure Thonerde und
in ihr vorhandenen Phos-
phorsäure pyrophosphorsäure

in Gehalt an Thonerde,
entsprechend 0,00018 „

in Gehalt an Phosphorsäure,
entsprechend 0,00037 „

in Gehalt an phosphorsaures
Kalium, entsprechend Lithion . . 0,00127 „

oder Chlorlithium 0,003598 „

i) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden (12)	0,00127 p.M.
bindend Kohlensäure	0,00186 .
zu einfach kohlensaurem Lithion	0,00313 .

k) *Kohlensaures Natron.*

Natron ist vorhanden (13)	1,751730 .
-------------------------------------	------------

Davon ist abzuziehen:

Das dem Chlornatrium entsprechende

Natron	1,237990
------------------	----------

Das dem Bromnatrium entsprechende	0,000270
-----------------------------------	----------

Das dem Jodnatrium entsprechende	0,000007
----------------------------------	----------

Das an Salpetersäure gebundene	0,002230
--------------------------------	----------

Das an Phosphorsäure gebundene	0,000100
--------------------------------	----------

zusammen	1,240597 .
----------	------------

der Rest	0,511133 .
----------	------------

bindet Kohlensäure	0,362740 .
------------------------------	------------

zu einfach kohlensaurem Natron	0,873873 .
--	------------

l) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden (14)	0,00254 .
------------------------------------	-----------

bindend Kohlensäure	0,00215 .
-------------------------------	-----------

zu einfach kohlensaurem Ammon	0,00469 .
---	-----------

m) *Kohlensaurer Baryt.*

Baryt ist vorhanden (12)	0,000130 .
------------------------------------	------------

bindend Kohlensäure	0,000037 .
-------------------------------	------------

zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000167 .
---	------------

n) *Kohlensaurer Strontian.*

Strontian ist vorhanden (12)	0,00153 .
--	-----------

bindend Kohlensäure	0,00065 .
-------------------------------	-----------

zu einfach kohlensaurem Strontian	0,00218 .
---	-----------

o) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden (8)	0,172606 .
----------------------------------	------------

bindend Kohlensäure	0,135620 .
-------------------------------	------------

zu einfach kohlensaurem Kalk	0,308226 .
--	------------

p) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden (9)	0,09628 .
--------------------------------------	-----------

bindend Kohlensäure	0,10591 .
-------------------------------	-----------

zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,20219 .
--	-----------

q) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,001881 .
---	------------

bindend Kohlensäure	0,001149 .
-------------------------------	------------

zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,003030 .
---	------------

r) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden (12)	0,00032 .
---	-----------

bindend Kohlensäure	0,00019 .
-------------------------------	-----------

zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,00051 .
--	-----------

ck, 2,4 C.C. Stickgas, 1000 liefern somit
004088 Grm.

II. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

orhanden (4)	0,02126 p. M.
	0,02504 "
Kali	0,04630 "

b) Chlorkalium.

11)	0,03618 "
an Schwefelsäure (a)	0,02505 "
Rest	0,01114 "
	0,00925 "
	0,00838 "
	0,01763 "

c) Chlornatrium.

3)	1,42448 "
an Kalium (b)	0,00838 "
Rest	1,41610 "
	0,91851 "
	2,33461 "

d) Bromnatrium.

)	0,000706 "
	0,000203 "
	0,000909 "

e) Jodnatrium.

	0,000028 "
	0,000005 "
	0,000033 "

Salpetersaures Natron.

den (15)	0,00388 "
	0,00223 "
	0,00611 "

Phosphorsaure Thonerde.

12)	0,00018 "
	0,00025 "
de	0,00043 "

Phosphorsaures Natron.

en (12)	0,00037 "
onerde (g)	0,00025 "
Rest	0,00012 "

	0,00010
ser	0,00001

	zusammen 0,00011 "
en Natron	0,00023 "

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Uebertrag	3,797708	29,166395
Salpetersaures Natron	0,006110	0,046925
Phosphorsaure Thonerde	0,000430	0,003302
Kieselsäure	0,021250	0,163200
Suspendirte Ockerflückchen	0,001561	0,011988
Summe der festen Bestandtheile	3,827059	29,391810
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu		
Bicarbonaten verbundene	0,610306	4,687150
Kohlensäure, völlig freie	2,235428	17,168087
Stickgas	0,004088	0,031395
Summe aller Bestandtheile	6,676881	51,278442

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlorcäsium, Chlorrubidium, Kohlensaures Kobaltoxydul, Borsaures Natron, Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sauerstoffgas.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Doppelt kohlensaures Natron	1,236613	9,497187
Doppelt kohlensaures Lithion	0,004990	0,038323
Doppelt kohlensaures Ammon	0,006840	0,052531
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000204	0,001567
Doppelt kohlensauren Strontian	0,002830	0,021734
Doppelt kohlensauren Kalk	0,443846	3,408737
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,308100	2,366208
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,004179	0,032095
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,000700	0,005376
Chlorkalium	0,017630	0,135398
Chlornatrium	2,334610	17,929805
Bromnatrium	0,000909	0,006981
Jodnatrium	0,000033	0,000253
Schwefelsaures Kali	0,046300	0,355584
Phosphorsaures Natron	0,000230	0,001766
Salpetersaures Natron	0,006110	0,046925
Phosphorsaure Thonerde	0,000430	0,003302
Kieselsäure	0,021250	0,163200
Suspendirte Ockerflückchen	0,001561	0,011988
Summe	4,437365	34,078960
Kohlensäure, völlig freie	2,235428	17,168087
Stickgas	0,004088	0,031395
Summe aller Bestandtheile	6,676881	51,278442

s) Ockerstückchen (suspendirt).

Stückchen sind vorhanden (7) 0,001561 p. M.

t) Kieselensäure.

Säure ist vorhanden (6) 0,02125 "

u) Freie Kohlensäure.

Säure ist im Ganzen vorhanden (5) 3,456040 "

Davon ist gebunden:

atron	0,362740	
thion	0,001860	
imon	0,002150	
yt	0,000037	
ntian	0,000650	
.	0,135620	
esia	0,105910	
oxydul	0,001149	
noxydul	0,000190	
zusammen	0,610306	"
Rest	2,845734	"

nden mit den einfach kohlensauren

oppelt-kohlensauren	0,610306	"
e Kohlensäure	2,235428	"

III. Zusammenstellung.

Nierselteser Wasser enthält:

kohlensauren Salze als einfache Carbonate be-

der Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	In Pfund = 7680 Gran
on	0,873873	6,711345
on	0,003130	0,024038
on	0,004690	0,036019
.	0,000167	0,001282
ian	0,002180	0,016742
.	0,308226	2,367176
.	0,202190	1,552819
ydul	0,003030	0,023270
oxydul	0,000510	0,003917
.	0,017630	0,135398
.	2,334610	17,929805
.	0,000909	0,006981
.	0,000033	0,000253
.	0,046300	0,355584
.	0,000230	0,001766
Uebertrag	3,797708	29,166395

		Uebertrag	59,85 p.C.
In verdünnter Salzsäure unlöslich.	Thonerde	3,54	"
	Eisenoxyd	0,47	"
	Kalk	0,13	"
	Magnesia	0,31	"
	Kieselsäure	35,54	"
		<hr/> 99,84 p.C.	

V. Untersuchung der Gase, welche aus dem Niderselterser Brunnen mit dem Wasser ausströmen.

Es ist bereits im Eingang erwähnt worden, dass aus dem Niderselterser Mineralbrunnen fortwährend Gase ausströmen. Die Quantität derselben ist ziemlich bedeutend, liess sich aber bei der Art der Fassung des Brunnens ohne umfassende Vorkehrungen nicht messen.

Hängt man einen auf geeignete Art beschwerten Glas-trichter in den Brunnenschacht und verbindet dessen Röhre mit einem langen und durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschuckschlauch, so sammeln sich die aufsteigenden Gasblasen unter dem Trichter und entweichen beim Oeffnen des Hahnes durch den Schlauch. Nachdem das Gas längere Zeit auf diese Art ausgeströmt ist, kann man sicher sein, dass es von atmosphärischer Luft, welche anfangs im Trichter und Schlauche war, vollkommen frei ist.

140 C.C. des so aufgefangenen Gases hinterliessen (am 24. August 1863) 4,2 und 4,3 C.C., im Mittel 4,25 C.C. unabsorbirbaren Gases.

Um die Natur dieses unabsorbirbaren Gases genauer zu erforschen, wurde an der Quelle eine grössere Menge über Kalilauge aufgefangen, in zugeschmolzenen Glasröhren nach Wiesbaden transportirt und einer genauen Analyse unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass das Gas Stickgas war, mit sehr geringen Beimengungen von Sauerstoff- und leichtem Kohlenwasserstoffgas.

100 Volumina des der Quelle frei entströmenden Gases bestehen somit aus

96,07 Kohlensäure,
3,03 Stickgas, mit Spuren von Sauerstoff und leichtem
Kohlenwasserstoff.
<hr/> 100,00

In unauflöslicher Menge vorhandene Bestandtheile:
eise n.

(Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur
und Normalbarometerstand:

ie völlig freie Kohlensäure:

C.C. Wasser 1204,26 C.C.

de = 32 Kubikzoll 35,54 Kubikzoll.

freie und halbgebundene Kohlensäure:

C. Wasser 1633,06 C.C.

= 32 Kubikzoll 49,05 Kubikzoll.

ung des aus dem Niederselterser Mineralbrunnen
abgesetzten Ockers.

runnenschachte des Niederselterser Brunnens
r wurde bei der Reinigung des Schachtes mit
gesammelt und mir von Seiten des Brunnen-
derselters überschickt. Nachdem der schön
flüssige Ocker vollkommen ausgewaschen
ocknet war, enthielt er folgende Bestand-

rd	46,19 p.C.
yd	0,03 „ °)
.	0,04 „ °)
rdul	Spur
lul	Spur
yd	Spur
.	0,02 „
.	0,07 „
.	Spur
.	0,86 „
.	0,08 „
e	0,36 „
.	1,22 „
.	0,83 „
ch gebundenes . . .	10,15 „

stanzen geringe Mengen

Uebertrag 59,85 p.C.

Bestandtheile bleibt der Zweifel, ob sie
n oder etwa dem messingenen Ablauf-
n.

1000 Th. Wasser enthalten nach:

	Westrumb 1794	G. Bischof 1826	Struve	Kastner 1838	Fresenius 1864
Kohlensaures Natron . .	0,8726	0,76244	0,80146	0,80176	0,87381
Kohlensaures Lithion . .	—	—	Spur	0,00004	0,00319
Kohlensaures Ammon . .	—	—	—	—	0,00469
Kohlensauren Baryt . .	—	—	0,00021	—	0,00017
Kohlensauren Strontian . .	—	—	0,00250	0,00100	0,00215
Kohlensauren Kalk . . .	0,3374	0,24313	0,28479	0,24183	0,30523
Kohlensaure Magnesia . .	0,2071	0,20772	0,17943	0,21973	0,20219
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0178	0,02008	geringe	0,01022	0,00303
„ Manganoxydul	—		Mengen	0,00029	0,00051
Chlorkalium	—	—	0,04662	0,03766	0,01763
Chlornatrium	2,2225	2,12051	2,25160	2,24329	2,33461
Bromnatrium	—	—	—	0,00002	0,00091
Jodnatrium	—	—	—	—	0,00003
Schwefelsaures Kali . .	—	—	0,05173	—	0,04630
Schwefelsaures Natron . .	0,0504	0,03239	—	0,03405	—
Phosphorsaures Natron . .	—	0,03579	—	0,03614	0,00023
Phosphorsaures Lithion . .	—	—	—	0,00001	—
Salpetersaures Natron . .	—	—	—	—	0,00611
Phosphorsauren Kalk . .	—	—	0,00013	0,00004	—
Phosphorsaure Thonerde . .	—	—	0,00036	0,00002	0,00043
Kieselsäure	0,0296	0,03765	0,03937	0,03255	0,02125
Fluorcalcium	—	—	0,00024	0,00021	—
Suspendirte Ockerflückchen	—	—	—	—	0,00156
Summe	3,7374	3,45971	3,65844	3,65886	3,82706
Freie und halbgebundene					
Kohlensäure	—	2,35772	—	2,32600	2,84573
Stickgas	—	—	—	0,00111	0,00409

Da in der gegebenen Uebersicht von den Hauptbestandtheilen die Schwefelsäure in manchen Analysen an Kali, in andern an Natron gebunden ist, so vergleichen wir sie nachstehend im freien Zustand.

Es fand in 1000 Th. Wasser Schwefelsäure:

Westrumb 1794	0,02830
Bischof 1826	0,01825
Struve	0,02375
Kastner 1838	0,01918
Fresenius 1864	0,02126

Vergleichung der neuen Analyse des Niederselterser Mineralbrunnens mit früheren.

Die erste chemische Untersuchung des Selterser Minerals wurde 1770 von Torbern Bergmann vorgenommen. Die unvollkommenen Methoden, nach denen man zu jener Zeit die einzelnen Bestandtheile zu trennen suchte, ließen die Vergleichung der damals ermittelten Zahlen mit den neueren nicht als zulässig erscheinen. — Die erste genauere Analyse wurde 1794 von Andreä Westrumb und J. Fr. Westrumb, Apotheker und Bergbauingenieur in Hammeln, vorgenommen. Letzterer veröffentlichte die Analyse enthaltendes Schriftchen *). 1826 veröffentlichte G. St. Bischof **) und nachher T. A. A. Struve eine Analyse des Selterser Wassers aus. Später wurde, wenn auch weniger vollständigen Analysen von Dübener, Caventou absieht, das Wasser 1838 von Prof. C. S. W. untersucht.

Ich habe nach welcher Säuren und Basen von den Chemikern zu Salzen verbunden aufgeführt sehr wesentlich von einander abweicht, so die verschiedenen Analytikern erhaltenen Umrechnung in folgender Tabelle zusammen, was zur Vergleichung noch weiter nöthig ist, bei. — Die Westrumb'schen Zahlen gebe ich Prof. G. St. Bischof vorgenommenen Umrechnung der Salze.

Uebersetzung von Selters, dem Herrn Dr. Ferd. Wurzer zur Verfügung von Joh. Fr. Westrumb.

Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geil- und Selters; Bonn 1826.

Bestandtheile nicht gross ist, annähernd die Menge des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia aus.

Da sich der Gehalt des Wassers an diesen Bestandtheilen während des Aufbewahrens nicht verändern konnte, so liefert diese Tabelle eine ganz zuverlässige Uebersicht der betreffenden Gehaltsschwankungen.

Ich nehme, um eine möglichst vollständige Uebersicht zu gewähren, in die Tabelle auch die von den früheren Analytikern gefundenen Zahlen, sowie Bestimmungen aus den Jahren 1860 und 1861 und die der neuesten Analyse in gleicher Darstellungsweise mit auf. Die kleinen Zahlen, welche unter den grösseren stehen, sind die Verhältnisszahlen, bezogen auf Chlornatrium = 100.

Die zweite Tabelle belehrt über die in dem Wasser der aufbewahrten Krüge enthaltene Gesamtkohlensäure. Sie giebt zwar auch Aufschluss über die Gehaltsschwankungen an diesem wesentlichen Bestandtheile, aber nicht einen in gleichem Maasse sicheren, wie die erste Tabelle, weil der Gehalt des aufbewahrten Wassers an Kohlensäure nicht nur von dem ursprünglichen Gehalte des eingefüllten Wassers, sondern auch davon abhängig war, in welcher Art und bei welchem Barometerstand die Krüge gefüllt worden sind und wie vollständig die Stopfen geschlossen haben.

Gehalt des Niederselterser Mineralwassers an den wesentlichsten festen Bestandtheilen, bezogen auf 1000 Gewth. Wasser, von 1794—1864:

Analytiker	Jahr	Chlor- natrium	Kohlen- saures Natron	Kohlensaure alkalische Erden, Kie- selsäure etc.	Fixer Rückstand im Gesamten
Westrumb	1794	2,2225	0,8726	0,6423	3,7374
		100	39,36	28,90	168,16
G. Bischof	1826	2,1206	0,7624	0,5768	3,4597
		100	35,95	27,20	163,15
Struve	?	2,2516	0,8015	0,6053	3,6584
		100	35,59	26,88	162,45
Kastner	1838	2,2433	0,8018	0,6138	3,6589
		100	35,74	27,36	163,11
Fresenius	1845	2,2050	0,8541	0,5972	3,6563
		100	38,73	27,08	165,81

Will man aus der Vergleichung älterer Analysen mit einem Schluss auf die Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit eines Mineralwassers ziehen, so muss man sich an die Bestandtheile halten, zu deren Bestimmung seit langer Zeit genügend genaue Bestimmungsmethoden vorhanden waren, im vorliegenden Falle also an das kohlensaure Natron, das Chlornatrium, den kohlensauren Kalk, die kohlensaure Magnesia, die Schwefelsäure und die Gesammtbestandtheile. — Wirft man auf diese einen gleichen Blick, so ergiebt sich mit unwiderleglicher Sicherheit:

Das sich das Selterser Wasser während 70 Jahren in der That im Wesentlichen durchaus nicht verändert hat, — dass es jedoch in Betreff seiner Concentration wie auch in Betreff des Verhältnisses der gelösten Bestandtheile kleinen Schwankungen unterliegt.

neuere Präcisirung des Grades der Gehaltsschwankungen.

Um die im Vorhergehenden angedeuteten Schwankungen des Selterser Wassers an den ihm eigenthümlichen Bestandtheilen in der That sind, darüber bin ich ausführliche Mittheilungen machen zu können. — Im Jahre 1845 hatte ich nämlich beantragt, von Zeit zu Zeit in Selters zu deponiren, um später — wenn es nöthig wäre — authentisches Wasser früherer Jahre zur Verfügung zu haben. Diese aufbewahrten Krüge wurden 1859 von dem Brunnencomptoir in Niederselters erhalten. Ich habe den Inhalt von mir auf seine Hauptbestandtheile analysirt und gebe die Resultate dieser Untersuchung in den folgenden Tabellen. Die erste belehrt über die Schwankungen an den wesentlichsten festen Bestand-

theilen, kohlensaurem Natron und fixem Rück-

stand. Die zweite drückt die Summe der beiden ersten Salze und die dritte die Quantität der anderen

schreiben, dass sich dem eigentlichen Mineralwasser mehr oder weniger fremdes Wasser zugesellt, eine Annahme, die auch in nicht wenigen Fällen richtig sein mag. Bei der Selterser Quelle trifft sie aber durchaus nicht zu. In der That, wäre sie bei dieser zutreffend, so müsste offenbar in nassen Jahren, in welchen die Quelle wasserreicher ist, der Gehalt an Salzen abnehmen, denn in solchen wäre ja doch ein Zutreten fremden Wassers am meisten zu erwarten, während in trockenen Jahren ein höherer Concentrationsgrad der Quelle zu erwarten stünde. Meine Beobachtungen beweisen aber gerade das Gegentheil. In Folge der heissen und trockenen Sommer 1857, 1858 und 1859 nahm der Wasserreichthum der Selterser Quelle merklich ab und gerade während dieser Periode sank auch, wie die Tabelle zeigt, der Gehalt an festen Bestandtheilen mehr und mehr, erreichte am Ende derselben sein Minimum und steigerte sich wieder in dem Maasse, als mit der Rückkehr der atmosphärischen Niederschläge zum Normalen der Wasserreichthum der Quelle wieder zunahm und seine frühere Höhe erreichte.

Es gilt also für die Selterser Quelle der Satz: *je mehr Wasser sie liefert, um so gehaltreicher ist dasselbe*, und die Gehaltsschwankungen sind nicht von dem Zutreten fremden Wassers, sondern davon abhängig, dass bei grösserem Wasserreichthum im Boden der Process der Gesteinsauslaugung, dem die Quelle ihre Mineralbestandtheile verdankt, gesteigert, bei geringerem Wasserreichthum dagegen weniger begünstigt wird.

E. Füllung des Selterser Wassers und Haltbarkeit desselben.

Da von keinem Mineralwasser der Welt so viele Krüge gefüllt und versandt werden, als von dem Selterser, so kommen bei diesem, bezüglich der Füllung, welche grossartig organisirt sein muss, ganz besondere Gesichtspunkte in Betracht.

Als ich 1845 den Selterser Brunnen zuerst besuchte, bestand die daselbst eingeführte Füllmethode darin, dass eine grosse Anzahl von Krügen in einem Eisenkorbe vermittelt eines Krahnens gleichzeitig in den Brunnenschacht gesenkt

	Kohlen- saures Natron	Kohlensäure alkalische Erden, Kie- selsäure etc.	Fixer Rückstand im Ganzen
16	0,8739	0,5775	3,7241
	38,45	25,41	163,86
87	—	—	3,6443
0	—	—	165,00
183	—	—	3,8218
00	—	—	162,83
960	—	—	3,7440
100	—	—	163,07
2494	—	—	3,7380
100	—	—	166,15
1934	—	—	3,5586
100	—	—	162,24
—	—	—	3,47886
2,0159	0,7903	0,5481	3,3543
100	39,20	27,19	166,44
2,1609	—	—	3,5203
100	—	—	162,90
2,3542	0,8146	0,6719	3,8407
100	34,60	28,54	163,06
2,3346	0,8739	0,6122	3,8207
100	37,43	26,22	163,65

*Krüge gefüllten Niederselterser Mineral-
im Ganzen, bezogen auf 1000 Gemth.*

Zeit der Untersuchung	Gehalt an Kohlensäure
Juli 1859	2,83155
" "	2,66120
" "	2,86685
" "	2,69130
" "	2,88162
" "	2,81666
" "	2,83404
" "	2,87588
" "	2,65628
pril)	2,85791
pril)	2,97256

igt, die Gehaltsschwankungen eines Mineral-
sten Bestandtheilen dem Umstande zuzu-

des Schachtes. Es schied sich daher viel Eisenocker ab, setzte sich an den Wänden des Schachtes an und veranlasste, auch wenn der Schacht häufig gereinigt wurde, doch sehr leicht eine unverhältnissmässige Trübung des in die Krüge gelangenden Wassers durch Ockerflocken, da ja beim Eintauchen des Korbes das Wasser im ganzen Schachte in Bewegung kam und der früher abgesetzte Ocker dabei im Wasser suspendirt wurde.

In Folge meiner Vorstellungen und des Nachweises, dass das Wasser im Schachte nach längerem Füllen mit dem Korbe factisch und ganz merklich (nach meinen 1846 angestellten Untersuchungen im Verhältnisse 3,2470 : 3,3083) ärmer an Kohlensäure sei als das Wasser im Schachte vor dem Füllen, wurde daher die alte Füllmethode beseitigt und die jetzige eingeführt. Der Schacht erhielt oben einen dichten Verschluss und einen seitlichen Abfluss. 12,5 Zoll tiefer als dieser führt ein weites Rohr zu einem unmittelbar an der einen Seite des Schachtes herlaufenden Rohre, an welchem sich vier Paar Krahne befinden, so dass gleichzeitig vier Arbeiter acht Krüge zu füllen im Stande sind. Aus dem früher Gesagten aber ergiebt sich, dass auf diese Art in 24 Stunden etwa 22,000 ganze Krüge gefüllt werden können. Auf das Jahr berechnet giebt diess etwa acht Millionen Krüge.

Durch die neu eingeführte Füllmethode wurden die sämmtlichen unter a—d aufgeführten Uebelstände des alten Verfahrens sofort gänzlich beseitigt, die Quelle blieb stets ganz klar, die Ockerbildung im Schachte verminderte sich sehr auffallend und die Klagen über verdorbenes oder trübes Wasser hörten — wenigstens bezüglich des in neuen Krügen versendeten Wassers — auf. — Das Vorurtheil aber, die nach der neuen Methode gefüllten Krüge enthielten ein an freier Kohlensäure weniger reiches Wasser als die nach der alten Methode gefüllten, konnte ich nur auf die Art dauernd aus dem Felde schlagen, dass ich bat, man möge mir eine grössere Zahl nur mit Nummern versehener Krüge schicken, — die Hälfte derselben möge nach der alten Methode im Schachte, die andere Hälfte nach der neuen Methode an den Krahnen gefüllt werden; ich wollte dann den Gesamtkohlensäure-

hierbei sank der Wasserspiegel mehr
viele Fuss.

Fullmethode wurde vornehmlich die
zeit gerühmt, — denn da während des
gel mehr und mehr sank, so strömte
elle ungleich geschwinder zu; es war
in periodisches Vertiefen des Quellen-
in Folge eben dieses Umstandes das
sig rasch nach seinem Einströmen in
ige.

e hatte — und das erkannte ich sehr
sen Nachteile, denn

und in so grossem Maassstabe statt fin-

Wasserstandes der Quelle nothwendig
fluss auf die tiefer in der Erde liegen-
in denen in demselben Verhältnisse
Zuströmen wechseln mussten, wodurch
htete Trübung der Quelle ihre Erklä-

stand, dass die Krüge in den Schacht
wie der weitere, dass der Schacht wäh-
eit immer offen stand, eine Quelle häu-
en des Wassers durch Strohtheilchen etc.,
e Krüge gelangten, erfahrungsmässig ein
ssers zur Folge hatten. — In besonderem
ebelstände beim Füllen alter Krüge her-
heit im Innern man sich auch bei aller
oller Sicherheit überzeugen kann.

obere Wasserschicht im Schachte bei dem
Krüge tragenden eisernen Korbes, dessen
enig kleiner war als der Querschnitt des
und bei dem Ausströmen der Luft aus den
gen von einem Theil ihrer Kohlensäure
angte daher gerade dieses an Kohlensäure
m Füllen der folgenden Krüge in diese, so
mer ein durch diese Einwirkungen theil-
ertes Wasser zur Versendung kam.

Luft ungehemmten Zutritt zu dem Wasser

runge kommt, welche — indem sie sich theilweise im Wasser löst — Kohlensäure austreibt, —

c) dass Zeit vergeht, bis die Krüge verstopft werden, und somit dem Wasser, welches jetzt nur noch unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke steht, Veranlassung und Möglichkeit gegeben ist, die unter höherem Drucke aufgenommene Kohlensäure theilweise abzugeben.

Ein richtiges Urtheil über den Grad des Kohlensäureverlustes erhält man aber (da der Kohlensäuregehalt der Quelle kein vollkommen constanter ist) nur dann, wenn man — wie diess von mir oft geschehen — den Kohlensäuregehalt des Wassers der Quelle bestimmt, zu derselben Zeit Krüge füllt und dann den Kohlensäuregehalt des darin enthaltenen Wassers ebenfalls bestimmt. Auf diese Art fand ich denn schon 1846, dass, während das Wasser im Schachte nach dem Füllen 3,2470 p. Mille Gesamtkohlensäure enthielt, das in den nach alter Art gefüllten Krügen nur einen Gehalt von 2,6211 zeigte. Der Verlust betrug somit 19,3 p.C. der Gesamtkohlensäure.

Am 13. April 1859 betrug der Gesamtkohlensäuregehalt des Wassers 3,12156 und der des an den Ablaufkrahnen nach neuer Methode bei ungestautem Wasser gefüllten Wassers 2,84534. Blieben die Krahnen geschlossen, so dass das Wasser 12,5 Zoll höher ablief, also bei Oeffnung der Krahnen unter dem Druck einer 12,5 Zoll hohen Wassersäule ausströmte, so betrug der Kohlensäuregehalt des Wassers der alsdann an den Krahnen gefüllten Krüge nur 2,75380. Die normal gefüllten zeigten somit einen Verlust von 8,8 p.C. der Gesamtkohlensäure, die bei gestautem Wasser (also bei vergrösserter Geschwindigkeit des Einströmens) gefüllten aber einen Verlust von 11,8 p.C.

Am 24. August 1863 enthielt das Wasser der Quelle, wie es aus den Ablaufkrahnen strömte, 3,36508 p. Mille Kohlensäure, das in einem zu derselben Zeit an dem Ablaufkrahnen ohne Stauung des Wassers gefüllten Krüge 3,05546, somit hatte hier ein Verlust von 9,2 p.C. der Gesamtkohlensäure stattgefunden. — Nun wissen wir aber aus der oben mitgetheilten Analyse, dass zur Zeit des letzten Versuches das

gehalt in jedem Krüge bestimmen und erst nach Ablieferung des Resultates solle nachgesehen werden, welche Krüge nach des alten und welche nach der neuen Methode gefüllt worden wären. — Mein Verlangen wurde im September 1859 erfüllt, und bei der Untersuchung ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass das Wasser aller im Schachte gefüllten Krüge (mit Ausnahme eines einzigen) ärmer an Kohlensäure war, als das der an den Krähnen gefüllten, wie diess aus der nachstehenden, die einzelnen Resultate enthaltenden Tabelle auf's Klarste hervorgeht.

Füllung an den Krähnen (neue Methode)			Füllung im Schachte (alte Methode)		
Am 6. September 1859	Nummer der Krüge	Gefundene Kohlensäure in 1000 Th	Am 6. September 1859	Nummer der Krüge	Gefundene Kohlensäure in 1000 Th
Morgens 7 Uhr	1		Morgens 9 ³ / ₄ Uhr	4	2,65907
	2	2,92125		5	2,65534
	3	3,09006		6	2,68342
	7	2,96979	Nachmittags 1 Uhr	10	2,65664
	8	2,89974		11	2,60380
	9	3,00989		12	2,70466
	13	2,94083			
	14	2,88052	Abends 7 ¹ / ₄ Uhr	16	2,80535
	15	2,86621		17	2,74178
		2,86219		18	2,85983

Bei dieser Gelegenheit will ich noch die Erfahrungen theilen, welche ich bei meiner langjährigen Beschäftigung mit dem Selterser Wasser bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Kohlendioxidgehalt der Quelle und dem Kohlendioxidgehalt des letzteren dem des letzteren Wassers überhaupt gemacht habe. Ich entnehme aus dem Resultate der Untersuchung, dass das Wasser der Quelle frisch entnommenen Wassers nicht gleich sein kann, wenn man erwägt:

a) dass das Wasser beim Einströmen des Wassers in die Krüge durch die mechanische Bewegung Kohlensäure ausgetrieben werden muss, —

b) dass beim Einströmen das Wasser mit Luft in Berührung kommt, welche die Kohlensäure ausgetrieben werden lässt.

Wassers gesagt habe, hat aber nur auf das in neuen Krügen zur Versendung kommende Geltung. In Betreff des in alten Krügen (welche von den Mineralwasserhandlungen der Umgegend eingeschickt und an der Quelle gefüllt werden) versandten kann in dieser Hinsicht eine Garantie nicht gegeben werden, denn nicht selten ist in solchen Krügen früher einmal Wein, Bier oder dergleichen gewesen, so dass auch nach dem Reinigen der Krüge das in dieselben eingefüllte Selterser Wasser zuweilen nicht seinen vollen Wohlgeschmack zeigt. — Da nun gerade in den der Quelle näher liegenden Städten vorzugaweise in alte Krüge gefülltes Wasser getrunken wird, so ergiebt sich, dass man an diesen Orten in Betreff guten Selterser Wassers meist weniger gut bedient ist, als an entfernteren, wo nur neue Krüge zum Verkaufe kommen, ein Umstand, der bei Beurtheilung der Güte des Selterser Wassers nicht ausser Acht gelassen werden darf.

F. Schlusswort.

In dem Maasse, in welchem sich der Luxus fast auf allen Theilen der Erde gesteigert hat, steigerte sich auch der Absatz des Selterser Wassers, ungeachtet des Umstandes, dass seit den letzten Decennien zahlreiche Mineralwasserfabriken künstliches Selterser Wasser in grossem Maassstabe darstellen und in den Handel bringen. Diese Fabrikate werden von Vielen dem ächten Selterser Wasser vorgezogen, offenbar desshalb, weil sie — ähnlich dem Champagner — eine bedeutende Menge eingepresster Kohlensäure enthalten und somit beim Oeffnen der Flasche und Ausgiessen stark moussiren. Die künstlichen Selterser Wasser sind von sehr ungleicher Güte, je nach der Sorgfalt, mit welcher das dazu verwandte Wasser gereinigt und von atmosphärischer Luft befreit wurde, je nach der Reinheit der bei seiner Darstellung verbrauchten Kohlensäure, den mehr oder minder richtigen Verhältnissen und dem Grad der Reinheit der zugesetzten Salze, wie endlich der Zweckmässigkeit der bei der Darstellung benutzten Apparate. Bei manchen Fabrikaten beobachtet man in Folge mangelhafter Einrichtungen einen metallischen Nachgeschmack, bei nicht wenigen — in Folge des Umstandes, dass die atmó-

Wasser 0,611627 p. Mille an Basen zu einfach kohlensauren Salzen gebundene Kohlensäure enthielt, somit betrug der Gehalt des aus den Krähnen ablaufenden Wassers an freier und halbgebundener Kohlensäure 2,75345, der des Wassers in den Krügen 2,44383 und der Verlust daran 11,2 p.C.

Bekanntlich gilt seit langer Zeit das Selterser Mineralwasser als ein besonders haltbares. Man weiss, dass es ohne Nachtheil den Transport nach Indien und langes Aufbewahren erträgt. Meine vielfache Beschäftigung mit dem Wasser, namentlich aber die Untersuchung, deren Resultate in D. wiedergelegt sind, gaben mir die beste Gelegenheit, die ungewöhnliche Haltbarkeit des Selterser Wassers zu constatiren. In der That hatte das Wasser der Krüge, welche von 1845—1859, also 14 Jahre lang aufbewahrt waren, noch volle Frische und vollkommenen Wohlgeschmack. Ich kann daher aus eigener Erfahrung den Satz niederschreiben, dass das Selterser Wasser, reinlich gefüllt und richtig aufbewahrt, sich sehr lange vollkommen gut erhält. Einen faulen Geruch, d. h. ein Auftreten von Schwefelwasserstoff im Wasser, beobachtet man nur dann, wenn fremde organische Körper (Strohtheilchen, organische Substanzen enthaltender Staub, Korkmehl oder dergleichen) in das Wasser gelangt sind. Sie reduciren bei langer Einwirkung die schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen, welche durch die freie Kohlensäure unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Nur in einer Hinsicht unterscheidet sich das in Krügen längere Zeit aufbewahrte Selterser Wasser von dem eben in Krüge gefüllten und zwar darin, dass jenes in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft, welche beim Füllen in das Wasser gelangt, wie der, welche im oberen leeren Theile des Kruges sich findet, kein gelöstes kohlensaures Eisenoxydul, sondern statt dessen einige an den Krugwandungen meist fest abgelagerte Ockertheilchen enthält. Dieser Unterschied giebt sich einer geübten Zunge allerdings zu erkennen, aber nach meinem Ermessen nicht zum Nachtheile des eisenoxydfreien Wassers.

Was ich hier von der Haltbarkeit und dem Wohlgeschmack versandten und längere Zeit aufbewahrten Selterser

normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Daraufhin lässt sich eine neue jodometrische Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze gründen, da die Menge des ausgeschiedenen Jods, beziehungsweise jene der Chromsäure mit Leichtigkeit mittelst unterschwefligsaurem Natron ermittelt werden kann.

Da nun 2 At. Chromsäure 6 At. Jod in Freiheit setzen, und andererseits 6 At. Jod 6 At. unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, so sind $2\text{Cr}\Theta_3$ und $6\text{S}_2\Theta_3$ gleichwerthig. Die sogenannte Zehntelnormallösung von Kaliumbichromat, welche in einem Liter $\frac{1}{20} \Theta$ disponibel hat und in dieser Concentration bei volumetrischen Analysen angewandt wird, enthält in 1000 C.C. $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\Theta_7}{60} = \frac{295,18}{60} = 4,9196$ Grm. dieses Salzes aufgelöst; die gleichwerthige Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss somit in demselben Volumen $\frac{6\text{Na}_2\text{S}_2\Theta_3 + 5\text{H}_2\Theta}{60} = \frac{148,8}{60} = 24,8$ Grm. enthalten.

Wie man sieht ist die Concentration der letzteren dieselbe, wie solche als Gegenflüssigkeit zur Bestimmung des freien Jods erforderlich ist. Wenn man daher n C.C. Zehntelchromlösung mit Jodkalium und Salzsäure in genügender Menge versetzt und Stärkelösung hinzusetzt, so müssen zur

vollständigen Entbläuung, falls die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich geht, genau n C.C. der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron gebraucht werden.

Die Erscheinungen, welche das Ende der Reaction anzeigen, sind in diesem Falle nicht identisch mit jenen, wenn man reine Jodlösungen titrirt. Neben ausgeschiedenem Jod, gelöst in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, enthält die Flüssigkeit Chromchlorid, welches derselben eine grüne Farbe ertheilt; es kann daher das Ende der Reaction selbstverständlich nicht durch vollständige Entfärbung, sondern nur durch vollständiges Verschwinden der blauen Jodstärke angezeigt werden.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu ermitteln, musste vor Allem untersucht werden, ob für ein bestimmtes Volumen der Chromlösung genau immer dasselbe Volumen von Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht werde.

Es wurden zu diesem Zwecke eine in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilte Burette mit der Chromlösung, eine zweite mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons gefüllt, und 20 C.C. der ersteren zu jedem Versuche benützt. Diese Flüssigkeitsmenge wurde mit 100—200 C.C. Wasser verdünnt, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt, wodurch dieselbe sofort eine dunkelbraunrothe Farbe durch das freigewordene und in Lösung befindliche Jod erhielt. Als Indicator benutzte ich eine klare Stärkelösung, durch welche eine Umwandlung der ursprünglichen Farbe in ein dunkles Olivenbraun erfolgte. Liess man nun die Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons zufließen, so ging in demselben Maasse als das Jod verschwand, die olivenbraune Farbe in die blaue der Jodstärke über. Durch weiteren Zusatz des unterschwefligsauren Natrons ward das Blau immer lichter, und endlich erreichte man jene Grenze, wo ein Tropfen genügte, um die blaue Farbe vollkommen verschwinden zu machen.

Seltsamerweise war die Farbe der Flüssigkeit bei den ersten Versuchen nicht grün, wie zu erwarten stand, sondern lichtgelb; ein Zeichen, dass die Jodwasserstoffsäure nicht alle Chromsäure reducirt, und diess wurde auch schon durch

das Volumen der verbrauchten Lösung von unterschwefligsaurem Natron angezeigt, denn dasselbe war beträchtlich geringer als jenes der angewandten Chromlösung. Wiederholte Versuche führten zu denselben Ergebnissen, und diess führte mich zuletzt zu der Ansicht, dass die Wechselwirkung zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff von der Concentration abhängig sei und dass bei einer gewissen Verdünnung Chromsäure und Jodwasserstoff neben einander bestehen können. Schon wollte ich die letztgebrauchte Flüssigkeit beseitigen und keine weiteren Wiederholungen vornehmen, als sich mit einem Male ihre gelbe Farbe unter meinen Augen in Blau umwandelte. Diess hatte zur Folge, dass ich wieder etwas unterschwefligsaures Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe zusetzen musste und da zeigte die entbläute Flüssigkeit eine weit lichtere gelbe Farbe als vorher; ein Zeichen, dass ein weiterer Antheil der Chromsäure reducirt wurde. Binnen Kurzem trat zum zweiten Male Bläuung ein und es musste daher neuerdings etwas unterschwefligsaures Natron hinzugefügt werden. Diese Erscheinung wiederholte sich mehrere Male, bis endlich jener Gleichgewichtszustand eintrat, wo keine weitere Veränderung der Farbe bemerkbar ward und die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe zeigte. Das verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nicht ganz, aber doch sehr nahe überein.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass Chromsäure und Jodwasserstoff nur eine kurze Zeit neben einander bestehen können und dass die gegenseitige Zersetzung bis zu Ende, wenn auch allmählich verläuft.

Wie zu erwarten stand, haben weitere Versuche dargethan, dass die Chromsäurelösung in desto kürzerer Zeit reducirt wird, je concentrirter sie ist, so dass bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung eintritt, unbedeutend desshalb, weil häufig ein Zusatz von nur 0,1 C.C. der Zehntellösung hinreichte um die blaue Farbe hinwegzunehmen. Ist die zu prüfende Chromlösung hingegen sehr verdünnt, so verläuft die Reaction zwi-

sehen Chromsäure und Jodwasserstoff nicht so schnell und es tritt häufig eine Nachbläuung ein, deren Eintreten durch Umschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Auch ein ganz schwaches Erwärmen bis zur Bluttemperatur bewirkt denselben Effect, ist aber wegen der Flüchtigkeit des Jods nicht anzurathen.

Lässt man die mit Jodkalium und Salzsäure versetzte Chromlösung längere Zeit ($\frac{1}{4}$ —1 Stunde) stehen, wartet man also den Zeitpunkt ab, bis eine vollständige Reduction der Chromsäure erfolgt ist, so kann selbstverständlich keine Nachbläuung eintreten.

Es wurden vielfache Versuche vorgenommen um zu erfahren, ob und inwieweit die Richtigkeit des Resultates von dem Grade der Verdünnung und der Natur der Säure beeinflusst wird. Jene Versuche, deren Ergebnisse in der Tabelle Nr. 1 verzeichnet sind, wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 20 C.C. Zehntelchromlösung und 5 C.C. Jodkaliumlösung*) entweder *vor* oder erst *nach* dem Ansäuern mit Wasser verdünnt wurde.

Im letzteren Falle musste, der grösseren Concentration wegen, die Chromsäure sofort reducirt und die ihr entsprechende Jodmenge sogleich ausgeschieden werden. Im ersten Falle trat die vollständige Ausscheidung des Jods nicht sogleich ein und es wurde mit der Titrirung eine zeitlang gewartet, wodurch selbstverständlich entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung zum Vorschein kam. In manchen Fällen wurde absichtlich die vollständige Ausscheidung nicht abgewartet, sondern unverzüglich zur Titrirung geschritten. Unter solchen Verhältnissen traten die bekannten Erscheinungen öfter ein, bis endlich die ganze Menge der Chromsäure reducirt und kein weiterer Zusatz von unterschwefligsaurem Natron nothwendig erschien.

Ich habe mich zum Ansäuern der Flüssigkeit der Schwefelsäure bedient, wohl wissend, dass Jodwasserstoff die Schwefelsäure im concentrirten Zustande reducire; es schien

*) Die Concentration der Jodkaliumlösung war derart, dass 5 C.C. derselben für 20 C.C. Chromlösung gerade hinreichten.

mir aber trotzdem von einigem Belange, den Einfluss kennen zu lernen, welcher durch die Anwendung dieser Säure bedingt wird. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons, mit welcher das ausgeschiedene Jod gemessen wurde, war nicht ganz $\frac{1}{20}$ normal; ihr Titer wurde mit reinem über Jodkalium destillirten Jod bestimmt, daher die in der Columne für unterschwefligsaures Natron angeführten Volumina die Producte aus dem Titer in die Menge der verbrauchten empirischen Flüssigkeit darstellen.

In nachfolgender Tabelle sind übrigens alle Umstände genau angegeben, unter welchen jedes Experiment ausgeführt wurde.

Tabelle I.

No.	Zehntelchrom- lösung in C.C.	Jodkalium- lösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens verfloßen ist: in Stunden	Unterschweflig- saures Natron, zehntelnormal in C.C.	Die Nach- bilanz betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	—	100	0	19,58	—
2.	20	5	—	100	0	19,91	0,05
3.	20	5	—	100	0	19,58	0,00
4.	20	5	100	—	0	19,58	0,05
5.	20	5	100	—	0	20,03	0,75
6.	20	5	100	—	0	20,03	3,18
7.	20	5	200	—	0	19,20	12,68
8.	20	5	200	—	12	19,49	0,00
9.	20	5	200	—	$\frac{1}{2}$	19,58	2,34
10.	20	5	200	—	$\frac{1}{4}$	19,58	0,87
11.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
12.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
13.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
14.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
15.	20	5	100	—	$\frac{1}{4}$	20,14	0,00
16.	20	5	100	—	$\frac{1}{4}$	20,14	0,00
17.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,09	0,00
18.	20	5	200	—	$1\frac{1}{2}$	19,98	0,00
19.	20	5	200	—	18	19,75	0,00
20.	0	5	10	—	0	0,04	—
21.	0	5	0	—	—	0,17	—
22.	0	5	30	—	—	0,04	—
23.	0	5	30	—	—	0,04	—

Die Versuche 20—23 zeigen, dass aus der reinen Jodkaliumlösung die Schwefelsäure eine äusserst geringe Jodmenge ausscheidet; sie betrug bei einer Verdünnung mit 30 C.C. Wasser nur so viel, dass die blaue Farbe durch einen Tropfen = 0,04 C.C. einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron zum Verschwinden gebracht werden konnte. Nur in dem Falle, wo die Jodkaliumlösung nicht verdünnt wurde, war die ausgeschiedene Jodmenge beträchtlicher. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern ein kaum nennenswerther Fehler begangen werden kann, und dass es besser ist, jedwede unnöthige Verdünnung zu vermeiden oder aber die vollständige Reduction der Chromsäure abzuwarten, wenn eine solche wirklich stattgefunden hat.

Ist beim Vermischen von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure die Chromsäure gänzlich reducirt, dann sollte es wohl gleichgültig sein, ob man die Flüssigkeit noch nachträglich verdünne oder nicht, wenn diess aber trotzdem fast immer geschah, so ist der Grund der, dass man dadurch die gebildete Chromoxydlösung so licht gefärbt erhält, dass dieselbe den Uebergang aus Dunkelblau in das Meergrüne mit grösster Schärfe wahrnehmen lässt.

Nachfolgende Tabelle (II) enthält jene Versuche verzeichnet, bei welchen anstatt der Schwefelsäure 2 C.C. Salzsäure zum Ansäuern benützt wurde. In allem Uebrigen wurde wie vorher operirt.

Tabelle II.

No.	Zehntelnormallösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens verflossen ist in Stunden	$\frac{1}{10}$ normal unterschwefligsaures Natron in C.C.	Die Nachbilung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	0	0	0	20,00	0
2.	20	5	0	0	0	20,00	0
3.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,04	0
4.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,04	0
5.	20	5	150	—	18	20,09	0
6.	20	5	150	—	18	20,09	0

Während die in der zweiten Tabelle verzeichneten Volumina der verbrauchten Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Chromlösung sehr wenig abweichen, findet eine solche wünschenswerthe Uebereinstimmung bei den in Tabelle I verzeichneten Versuchen nicht immer statt. Die Anwendung der Schwefelsäure und die hierdurch bedingte Jodausscheidung kann nach den schon früher angeführten Versuchen im ungünstigsten Falle nur 0,17 C.C. betragen. Der Grund dieser Abweichung muss anderswo zu suchen sein, und ich hatte allen Grund zu vermuthen, dass eine fehlerhafte Bestimmung in jenen Fällen möglich ist, in denen die gänzliche Ausscheidung des Jods nicht abgewartet wird, wo also eine wiederholte Nachbläuung eintritt. Besonders auffallend ist die Differenz bei dem Versuche Nr. 7, Tab. I; hier beträgt aber auch die Grösse der Nachbläuung volle 12,68 C.C. Ohne Zweifel liegt die Ursache dieser bedeutenden Abweichung in Folgendem:

Wartet man die vollständige Reduction einer stark verdünnten und mit Jodwasserstoff gemengten Chromsäurelösung nicht ab, giebt man dieser Flüssigkeit sogleich Stärkelösung zu und titirt mit unterschwefligsaurem Natron, so gelangt man bald zu dem Punkte, wo das freigewordene Jod gebunden, die Flüssigkeit daher entbläut wird. Bleibt man mit dem Zufließenlassen des unterschwefligsauren Natrons genau bei diesem Punkte stehen und wartet ab, bis die Flüssigkeit wieder blau geworden, so kann durch eine solche Operation wohl kein nennenswerther Fehler begangen werden; anders gestaltet sich die Sache, wenn man einen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron hinzufügt; in der Meinung, dass diese Menge ja obnehin nicht ausreichend sei.

In diesem Falle wird die Nachbläuung später eintreten, jedoch nicht allein aus dem Grunde, weil das sich ausscheidende Jod durch den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons sogleich gebunden wird, sondern es findet offenbar eine Reaction zwischen der Chromsäure und der unterschwefligen Säure statt.

Würde die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, dann müsste man genau dieselbe

Die Versuche 20—23 zeigen, dass aus der reinen Jodkaliumlösung die Schwefelsäure eine äusserst geringe Jodmenge ausscheidet; sie betrug bei einer Verdünnung mit 10 C.C. Wasser nur so viel, dass die blaue Farbe durch einen Tropfen = 0,04 C.C. einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron zum Verschwinden gebracht werden konnte. Nur in dem Falle, wo die Jodkaliumlösung nicht verdünnt wurde, war die ausgeschiedene Jodmenge beträchtlicher. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern ein kaum nennenswerther Fehler begangen werden kann, und dass es besser ist, jedwede unnöthige Verdünnung zu vermeiden oder aber die vollständige Reduction der Chromsäure abzuwarten, wenn eine solche wirklich stattgefunden hat.

Ist beim Vermischen von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure die Chromsäure gänzlich reducirt, dann sollte es wohl gleichgültig sein, ob man die Flüssigkeit noch nachträglich verdünne oder nicht, wenn diess aber trotzdem fast immer geschah, so ist der Grund der, dass man dadurch die gebildete Chromoxydlösung so licht gefärbt erhält, dass dieselbe den Uebergang aus Dunkelblau in das Meergrüne mit grösster Schärfe wahrnehmen lässt.

Nachfolgende Tabelle (II) enthält jene Versuche verzeichnet, bei welchen anstatt der Schwefelsäure 2 C.C. Salzsäure zum Ansäuern benützt wurde. In allem Uebrigen wurde wie vorher operirt.

Tabelle II.

Nr.	Jodkaliumlösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens verflossen ist in Stunden	1/10 normal unterschwelligsaures Natron in C.C.	Die Nachbäuung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	0	0	0	20,00	0
2.	20	5	0	0	0	20,00	0
3.	20	5	100	—	$\frac{1}{3}$	20,04	0
4.	20	5	100	—	$\frac{1}{2}$	20,04	0
5.	20	5	150	—	18	20,09	0
6.	20	5	150	—	18	20,09	0

diesem Processe eine eigenthümliche Rolle, welche darin besteht, den disponiblen Sauerstoff der Chromsäure auf die unterschweflige Säure zu übertragen. Setzen wir zu einer Chromsäurelösung eine zur gänzlichen Reduction unzureichende Menge von Jodwasserstoff, so wird durch letzteren eine äquivalente Menge Chromsäure reducirt, indem der Wasserstoff zu Wasser unter gleichzeitiger Abscheidung des Jods oxydirt wird. Fügt man dieser Flüssigkeit eine der Jodmenge entsprechende Quantität von unterschwefligsaurem Natron hinzu, so wird die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydirt, das Jod aber in Folge der Wasserzersetzung in Jodwasserstoff umgewandelt.

Der regenerirte Jodwasserstoff kann nun wieder eine äquivalente Menge Chromsäure reduciren, wobei neuerdings das Jod abgeschieden wird; so zwar, dass man durch eine höchst geringe Menge von Jodwasserstoff und successives Hinzufügen des unterschwefligsauren Natrons eine unbegrenzte Menge von Chromsäure reduciren kann. Für die Zwecke der Analyse jedoch wäre die partielle Reduction der Chromsäure durch Zusatz geringer Mengen von Jodkalium, beziehungsweise Jodwasserstoff nicht anzurathen, denn in diesem Falle bleibt das Jod nicht gelöst und die Titrirung geht zu langsam von statten. Ebenso kann nur zu leicht durch die häufig eintretende Nachbläuung ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugeführt werden, welcher, wie bereits erwähnt, die Ursache fehlerhafter Bestimmungen ist. Endlich ist zu berücksichtigen, dass in einer solchen Flüssigkeit neben Jod noch ein Theil Chromsäure vorhanden ist, so dass sich die Einwirkung des zufließenden unterschwefligsauren Natrons nicht allein auf das Jod beschränkt, sondern auch auf die Chromsäure ausdehnen muss.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure mit Sicherheit und Bequemlichkeit durchführen, wobei als oberster Grundsatz zu gelten hat: mit der Titrirung nicht eher zu beginnen, bevor nicht alle Chromsäure reducirt ist. Es schien jedoch nothwendig, den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, welchen diese Methode zulässt; ich sah mich desshalb veranlasst einige Ana-

Menge der Probenflüssigkeit verbrauchen und es wäre im Grunde genommen gleichgültig, ob die Reduction der Chromsäure durch Jodwasserstoff oder durch die unterschweflige Säure erfolgt.

Alle Anzeichen deuten darauf hin, dass die Reaction anders verläuft und dass die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Schwefelsäure oxydire und desshalb muss die verbrauchte Menge des unterschwefligsauren Natrons geringer sein als der Voraussetzung nach erforderlich wäre.

Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurden mehrere Versuche in dieser Richtung eingeleitet. Die zu prüfende Chromlösung wurde absichtlich stark verdünnt um die Reduction der Chromsäure möglichst zu verzögern und der Punkt wo die Entbläuung stattfand durch einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron weit überschritten. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle III.

Salzsäurechromlösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titirens verflossen ist; in Stunden	V ₁₀ normal unterschwefligsaures Natron in C.C.	Die Nachbläuung betrug in C.C.
		zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
20	5	200	—	0	19,27	10,4
20	5	200	—	0	19,53	4,5
20	5	200	—	0	19,61	2,3
20	5	200	—	0	18,58	12,1

Diese Experimente beweisen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen; will man daher bei der Bestimmung der Chromsäure diese Fehlerquelle vermeiden, so muss die vollständige Reduction der Chromsäure abgewartet und erst dann das unterschwefligsaure Natron zugefügt werden; oder man muss mit dem Zufließenlassen des letzteren vorsichtig zu Werke gehen und dasselbe sofort unterbrechen, sobald die Entbläuung eingetreten ist. Hat sich später eine neue Menge Jod ausgeschieden, so muss unter Einhaltung derselben Vorsichten die Operation zu Ende geführt werden.

Der Jodwasserstoff, beziehungsweise das Jod spielt bei

Weil nun die Darstellung chemisch reinen und besonders eines trockenen Jods theils umständlich theils schwierig ist, so glaube ich, könnte der Titer des unterschwefligsauren Natrons, unbeschadet der Genauigkeit, anstatt mit Jod auch mit reinem Jodkalium und einer gewogenen Menge von chemisch reinem Kaliumbichromat bestimmt werden *).

Wiegt man zur Titerbestimmung z. B. n Grm. Kaliumbichromat ab, so ist $n : \frac{K_2Cr_2O_7}{1000 \times 60} = \frac{n}{0,0049196} = A$ das Volum der Zehntellösung des unterschwefligsauren Natrons in C.C., welches die durch n Grm. Kaliumbichromat abgetrennte Jodmenge bindet. Hat man von der zu prüfenden Lösung in Wirklichkeit B C.C. gebraucht, so entsprechen 1 C.C. derselben

$\frac{A}{B}$ C.C. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron

$\frac{A}{B}$ 0,0049196 Grm. Kaliumbichromat, oder

$\frac{A}{B}$ 0,003349 Grm. Chromsäure.

Wir besitzen für die volumetrische Bestimmung der Chromsäure glücklicherweise eine ziemlich grosse Anzahl ganz vorzüglicher Methoden; die erste beruht auf einer Chlordestillation und Einleiten des Chlors in Jodkaliumlösung, die zweite und dritte sind Restanalysen, beruhen auf der Anwendung des Eisendoppelsalzes als Reductionsmittel und des Chamäleons oder Kaliumbichromats zur Bestimmung des Eisenoxydulüberschusses, die vierte beruht auf der reducirenden Eigenschaft des gelben Blutlaugensalzes.

Die im Vorhergehenden beschriebene Methode hat im Vergleich zu den älteren manche Vorzüge, welche den ausübenden Chemiker wohl öfter veranlassen dürften, sich derselben zu bedienen. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die zu prüfende Chromsäurelösung keine Metallverbindungen

*) „Ueber die Darstellung reinen Jods von J. S. Stas,“ Zeitschr. f. analyt. Chem., 6. Jahrg., p. 419.

lysen in dieser Weise mit gewogenen Mengen eines chemisch reinen und durch vorsichtiges Schmelzen völlig entwässerten Kaliumbichromates auszuführen.

Da diesen Bestimmungen habe ich reine chlorfreie Salzsäure zum Ansäuern und jodsäurefreies Jodkalium zur Reduktion angewendet.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle angegeben; das Atomgewicht des Chroms wurde zu 52,48, das des Kaliums zu 39,11 angenommen, somit entspricht 1 C.C. $\frac{1}{10}$ schweflige sauren Natrons 0,003349 Grm. Chromsäure.

Tabelle IV.

Abgewogene Menge des Kaliumbichromats in Gramm	Benutztes Atomgewicht des Chroms in C.C.	Gewicht der Chromsäure, berechnet	Gewicht der Chromsäure, gefunden	Differenz.
0,2952	60,19			
0,1730	35,32	0,2010	0,2013	+ 0,0003
0,1500	30,61	0,1178	0,1183	+ 0,0005
0,2117	43,07	0,1021	0,1025	+ 0,0004
0,2585	52,36	0,1441	0,1442	+ 0,0001
0,1636	32,86	0,1760	0,1770	+ 0,0010
0,2043	41,91	0,1100	0,1114	+ 0,0014
0,1198	24,16	0,1391	0,1403	+ 0,0012
0,2951	60,33	0,0809	0,0815	+ 0,0006
0,260	53,00	0,2009	0,2021	+ 0,0012
0,25	57,70	0,1775	0,1773	- 0,0002
		0,1932	0,1920	- 0,0012

Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Menge ist so gross, dass diese Methode wohl jeder anderen jodometrischen Bestimmung an die Seite gestellt werden kann. Der Maximalfehler betrug 1,4 Mgrm.; selten kann er grösser als die berechnete, so dass der Gedanke immer liegt, das Jod, mit welchem der Titer des unter schweflige sauren Natrons bestimmt wurde, sei trotz der angewandten Sorgfalt nach der bereits angeführten Reinigungsmethode entweder nicht ganz trocken oder nicht völlig rein zu erhalten.

XXXVII.

Ueber einige Benzolderivate.

Von

C. Lesimple.

Ueber die Darstellung der Chlorsubstitute des Benzols.

Die Substituierung des Wasserstoffs gegen Chlor findet, wie bekannt, hauptsächlich unter den nachstehenden Umständen statt:

1) Einwirkung von Chlor in directem Sonnenlichte oder bei zerstreutem Lichte auf dampfförmiges Benzol. Es scheint, dass bei Anwendung dieser Methode sogenannte Additionsproducte und zwar sofort der Körper $C_{12}H_6Cl_6$ gebildet wird.

2) Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid etc.

Man erhält nach dieser Darstellungsweise fast nur Substitutionsproducte, welche successive von Monochlorbenzol bis zum Chlorkohlenstoff auftreten. Ich habe sämtliche Methoden einer Revision unterworfen und gefunden, dass man bei Anwendung von Jod stets neben Chlorkohlenwasserstoff auch ein jodhaltiges Präparat erhält. Weder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge noch durch Destillation über Aetzkali oder Kalk lässt sich das Jod entfernen. Dasselbe scheidet sich indessen allmählich durch den Einfluss des Lichtes aus und färbt dabei die Chlorverbindung violett. Auch bei der Destillation ist diess der Fall, augenscheinlich durch Berührung mit den heissen Retortenwänden.

Nach meinen Erfahrungen wendet man daher am besten zur Darstellung von sämtlichen Chlorsubstituten des Benzols das wasserfreie dreifache Chlorantimon als Chlorträger an. Dasselbe löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen in Benzol und lässt sich nachher durch Salzsäure vollständig entfernen. Ich erhielt bei fortgesetzter Einwirkung zuletzt grosse Mengen von Chlorkohlenstoff und fand die Schmelz- und Siedepunkte übereinstimmend mit den von Jungfleisch angegebenen.

enthalten darf, welche durch Jodwasserstoff reducirt werden; ausgeschlossen sind daher Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze. Sind solche Verbindungen beigemengt, so müssen sie auf passende Weise z. B. mit Aetzkali entfernt werden.

Bromwasserstoff wird durch Chromsäure unter Abscheidung des Broms zersetzt, aber nur sehr schwierig; fügt man in einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbichromat Bromkalium und Salzsäure, so giebt sich wohl ein deutlicher Geruch nach Brom zu erkennen, allein die Flüssigkeit behält die morgenrothe Farbe, ein Zeichen, dass nur eine unbedeutende Menge der Chromsäure eine Reduction erfährt.

Schüttelt man mit Chloroform oder Aether, so enthalten wohl diese Lösungsmittel etwas Brom, aber dessen Menge ist verhältnissmässig sehr gering, so dass ich nicht abgeneigt wäre zu glauben, dass bei einer entsprechenden Verdünnung der Bromwasserstoff sich so wie die Salzsäure zu Chromsäure verhalten dürfte. Bewahrheitet sich diese Ansicht, so wäre hierdurch ein Mittel gegeben, die Haloide in ihren Gehalten recht bequeme zu bestimmen.

In der Hitze ändert sich dieses Verhältniss, denn in diesem Falle wird die Wasserstoffverbindungen der Haloide, je nach der Concentration mehr oder weniger vollständig zersetzt.

Resonders heftig äussert sich die Wirkung der Chromsäure, wenn das Kaliumbichromat mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle gesättigt wird. Selbst bei diesen, gewiss sehr beständigen Verbindungen, findet eine Zersetzung, beziehungsweise ein Ausstreifen statt, der Haloide unter Bildung eines neutralen Chroms.

Socoloff (Bullet. de l'acad. imp. 96, 465) erhielt ebenfalls dieses Oel aus dem Monochlorbenzol und hält dasselbe für ein Gemisch von Nitrochlorbenzol mit unzersetztem Chlorbenzol. Bei der Darstellung der drei oben genannten Nitro-Körper erhielt ich namentlich beim Nitriren grösserer Portionen Chlorbenzols diesen Körper, was mich veranlasste, denselben genauer zu untersuchen. Aus dem gewonnenen Resultat glaube ich annehmen zu dürfen, dass derselbe eine weitere flüssige Modification des Monochlornitrobenzols ist und besonders bei Anwendung von schwacher unzureichender Salpetersäure entsteht. Das gewonnene Oel wurde nach dem Abkühlen durch Auspressen vom festen Product getrennt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg sofort über 200° und nach wenigen Fractionen erhielt man ein Destillat, welches constant bei 240° ohne Zersetzung überging. Um Klarheit zu bekommen, ob noch unzersetztes Chlorbenzol darin enthalten sei, wurde folgendermassen verfahren:

1) Ein Theil wurde mit Alkohol, Salzsäure und Zinn behandelt; es löste sich bis auf den letzten Tropfen und beim Verdünnen mit Wasser erhielt man eine klare Lösung von Chloranilin. Chlorbenzol hätte selbstredend bei dessen Vorhandensein ungelöst zurückbleiben müssen. Das Chloranilin wurde abgeschieden und dessen Eigenschaften constatirt. Wurde die Behandlung mit Zinn und Alkohol in Salzsäure lange fortgesetzt, so erhielt man ein flüssiges Product, welches alsbald am Geruch, der blauen Färbung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wie der sofortigen Krystallisation mit Schwefelsäure, als Anilin erkannt wurde. Das Chloranilin geht also nicht allein in alkalischer Lösung (Einwirkung von Natriumamalgam) sondern auch in saurer Lösung durch Reduction in Anilin über.

2) Ein anderer Theil des Oels mit einem bedeutenden Ueberschusse von rauchender Salpetersäure gekocht, gab beim Verdünnen mit Wasser dasselbe Oel wieder, welches auch jetzt noch keine Neigung zum Erstarren zeigte.

3) Um schliesslich die Zusammensetzung und Reinheit

Die höher als Trichlorbenzol gechlorten Producte lassen sich zwar durch fortgesetzte fractionirte Destillation isoliren, allein da die überdestillirten Producte schon im Halse der Clorte erstarren und bei einer jedesmaligen Fraction durch schmelzen oder Herauskratzen entfernt werden müssen, so wird diese Methode der Darstellung dadurch zu einer sehr aufwändigen und zeitraubenden Arbeit. Da indessen das Pentachlorbenzol schon bei 62° schmilzt, während die Schmelzpunkte für Tetra- und Hexachlorbenzol bei 139° und 217° liegen, so kann man diesen Umstand zur Trennung derselben benutzen. Man verfährt dabei folgendermassen:

Die gechlorten Benzole bringt man in ein oben zugebundenes starkes Leinwandsäckchen und lässt dasselbe eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen. Alsdann presst man mittelst eines geeigneten Instruments das Säckchen in heissem Wasser tüchtig aus. Den ausgepressten Theil, welcher hauptsächlich aus Pentachlorbenzol besteht, krystallisirt man mehreremals aus Weingeist oder Benzol um, indem man das zuerst HerauskrySTALLisirte beseitigt. Das Pentachlorbenzol ist nämlich leichter in Weingeist löslich als Tetra- und Hexachlorbenzol. Die letzteren trennt man schliesslich durch Fraction.

Ueber ein Isomer des Mononitrochlorbenzols *).

Das Mononitrochlorbenzol wurde zuerst von Riche (Compt. rend. t. 53, 586) aus dem Phenylchlorür durch Einwirkung rauchender Salpetersäure erhalten, welcher den Schmelzpunkt desselben bei 78° C. fand. Griess (Jahresber. 1863, 432) erhielt aus dem Diazonitrobenzol ferner ein Nitrochlorbenzol, welches bei 146° schmilzt. Eine weitere Modification des Chlornitrobenzols beschreibe ich nachstehend:

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mono-, Bi- und Trichlorbenzol beobachtet man ausser festen Nitroproducten die Bildung ölförmiger Körper.

*) Erst nach Beendigung dieser Arbeit kam mir eine solche über diesen Gegenstand von Socioff zu Händen (Zeitschrift f. Chemie. Göttingen 1866. S. 621), dessen Untersuchungen indessen nur theilweise mit den meinigen übereinstimmen.

Nitrodichlorbenzol und Dichloranilin.**1) Nitrodichlorbenzol.**

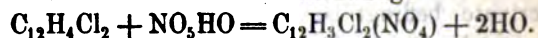
Dichlorbenzol wurde mit einem geringen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Sobald das Dichlorbenzol ins Schmelzen geräth findet die Einwirkung statt, welche in wenigen Augenblicken beendet ist, wobei das Ganze eine klare Auflösung bildet. Beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Nitroverbindung ab; dieselbe wurde mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen, dann schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0,331 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben $0,448 \text{ CO}_2 = 0,122 \text{ C} = 36,8 \text{ p.C.}$ und $0,0595 \text{ HO} = 0,00662 \text{ H} = 2,0 \text{ p.C.}$

0,346 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silberlösung gefällt gaben: $0,515 \text{ Chlorsilber} = 0,1273 \text{ Chlor} = 36,8 \text{ p.C.}$

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	37,52	36,8
H_2	3	1,56	2,0
Cl_2	70,92	36,95	36,8
N	14	7,29	—
O_4	32	16,67	—
	191,92	99,99	

Hieraus berechnet sich die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_4)$ und verläuft die Reaction nach der Gleichung:



Auch hierbei tritt bisweilen ein ölförmiger Körper auf, welcher jedoch in einer zum näheren Studium zu geringen Quantität erhalten wurde. Wahrscheinlich steht diese Substanz in derselben Beziehung zum Dichlornitrobenzol wie das beschriebene Isomer des Chlornitrobenzols zu letzterem.

Das Dichlornitrobenzol krystallisirt in dünnen Tafeln und Prismen von etwas gelblicher Färbung; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether, Benzol und heissem Weingeist. Dasselbe schmilzt bei 55°C. zu einer gelblichen Flüssigkeit und erstarrt bei 25°C. Es destillirt bei starker Erhitzung unzersetzt über und besitzt einen eigenthümlichen an Zimmt erinnernden Geruch.

2) Dichloranilin.

Das Dichloranilin ist noch wenig bekannt. Hofmann (Handwörterb. der reinen und angew. Chem., Suppl.-Bd. A—C, p. 249) erhielt dasselbe durch Erhitzen von Bichlorisatin mit Kalihydrat, hat es aber wegen der Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Quantitäten von reinem Bichlorisatin darbietet, nicht näher untersucht.

Gries (Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 268) stellte dasselbe ferner aus dem Dichloracetanilid dar, ebenfalls durch Destillation mit Kalihydrat.

Derselbe beschränkte aber seine Untersuchung nur auf die Darstellung des Platindoppelsalzes.

Aus diesen Gründen glaubte ich die Kenntniss desselben noch vervollständigen zu müssen.

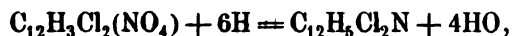
Das Dichloranilin wurde durch Reduction mit Zinn, Salzsäure und Alkohol aus dem vorher beschriebenen Dichlornitrobenzol dargestellt. Man verfährt dabei ganz in der Weise, wie ich diess bei der Darstellung des Trichloranilin (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 125) beschrieben habe. Da man das chlorwasserstoffsäure Salz erhält, so muss selbstredend die Abscheidung der Base mit Alkali erfolgen. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und wie nachstehend analysirt:

0,575 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,9275

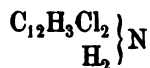
$\text{CO}_2 = 0,252 \text{ C} = 44,3 \text{ p.C.}$

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	44,46	44,3
H_5	5	3,08	— *)
Cl_2	70,92	43,08	—
N	14	9,26	—
	161,92	99,88	

Den Verlauf der Reaction verdeutlicht die Gleichung



aus welchen beiden Daten sich die Formel



ergibt.

Das Dichloranilin krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Es ist im Vergleiche zu Chlor- und Trichloranilin

*) Wasserstoffbestimmung ging verloren.

ziemlich löslich in Wasser und sehr leicht löslich in den meist angewendeten geistigen Lösungsmitteln. Dasselbe schmilzt bei 50° C. und destillirt bei circa 250° C. fast unzersetzt über. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem des Trichloranilins, obgleich nicht so penetrant. Das Dichloranilin bildet mit den stärkeren Mineralsäuren gut charakterisirte und leicht krystallisirende Salze.

Einige Krystalle desselben mit Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, nehmen eine rothe Färbung an, welche auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht.

Es mag hier noch am Orte sein, anzuführen, dass bei den Chloranilinen eine gewisse Regelmässigkeit in der Differenz der Siedepunkte stattfindet.

Nach meinen früheren Beobachtungen liegen die Siedepunkte von Monochlor- und Trichloranilin ungefähr bei 230 und 270°, während Dichloranilin, wie bemerkt, bei 250° siedet oder:

		Differenz	
$C_{12}H_4Cl$	N	230°	
H_2			
$C_{12}H_3Cl_2$	N	250°	
H_2			
$C_{12}H_2Cl_3$	N	270°	
H_2			

Der Siedepunkt steigt demnach durch Einführung von je einem Aequivalent Chlor um circa 20° C.

Ich gestatte mir noch zu bemerken, dass bekanntlich bei den Chlorbenzolen eine Siedepunktdifferenz von ungefähr 40° C. statt findet, also fast das Doppelte wie bei den Chloranilinen.

Salze des Dichloranilins.

Das chlorwasserstoffsäure Dichloranilin krystallisirt in Nadeln.

Das schwefelsäure Salz erhält man durch Auflösen von Dichloranilin in concentrirter Schwefelsäure; in verdünnter findet nur sehr langsam eine Lösung statt. Dasselbe krystallisirt in Schuppen von starkem Glanze.

Das salpetersäure Dichloranilin durch Auflösen der

2) Dichloranilin.

Das Dichloranilin ist noch wenig bekannt. Hofmann (Handwörterb. der reinen und angew. Chem., Suppl.-Bd. A—C, p. 249) erhielt dasselbe durch Erhitzen von Bichlorisatin mit Kalihydrat, hat es aber wegen der Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Quantitäten von reinem Bichlorisatin darbietet, nicht näher untersucht.

Gries (Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 268) stellte dasselbe ferner aus dem Dichloracetanilid dar, ebenfalls durch Destillation mit Kalihydrat.

Derselbe beschränkte aber seine Untersuchung nur auf die Darstellung des Platindoppelsalzes.

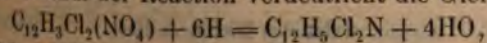
Aus diesen Gründen glaubte ich die Kenntniss desselben noch vervollständigen zu müssen.

Das Dichloranilin wurde durch Reduction mit Zinn, Salzsäure und Alkohol aus dem vorher beschriebenen Dichlornitrobenzol dargestellt. Man verfährt dabei ganz in der Weise, wie ich diess bei der Darstellung des Trichloranilin (Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, 125) beschrieben habe. Da man das chlorwasserstoffsäure Salz erhält, so muss selbstredend die Abscheidung der Base mit Alkali erfolgen. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und wie nachstehend analysirt: 0,575 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,9275

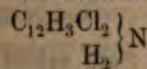
$$\text{CO}_2 = 0,252 \quad \text{C} = 44,3 \text{ p.C.}$$

		Ber.	Gef.
C ₁₂	72	44,46	44,3
H ₅	5	3,08	— *)
Cl ₂	70,92	43,08	—
N	14	9,26	—
	161,92	99,88	

Den Verlauf der Reaction verdeutlicht die Gleichung



aus welchen beiden Daten sich die Formel



ergibt.

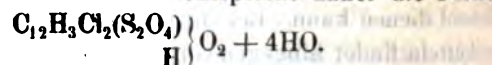
Das Dichloranilin krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Es ist im Vergleiche zu Chlor- und Trichloranilin

*) Wasserstoffbestimmung ging verloren.

0,6205 wasserfreie Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,114 HO = 0,0126 H = 2 p.C.

		Ber.	Gef.
C ₁₂	72	31,73	31,4
H ₄	4	1,71	2,0
Cl ₂	70,92	31,25	—
S ₂	32	14,10	—
O ₆	48	21,15	—
	226,92	99,94	—

Der analysirten Substanz entspricht daher die Formel



Die Sulfodichlorbenzolsäure krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen rhombischen Säulchen, welche über 100° C. schmelzen und in Wasser leicht, in ätherischen Lösungsmitteln schwerer löslich sind.

Salze der Sulfodichlorbenzolsäure.

Dieselben zeichnen sich durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sind durchgehends ziemlich schwer löslich in Wasser und ertragen hohe Temperaturen (über 200°) ohne Zersetzung. Beim Glühen zersetzen sie sich unter Entbindung schwefliger Säure und eigenthümlich riechender Producte, worüber ich noch später berichten werde. Dieselben sind fast unlöslich in Weingeist und Aether.



Das Salz wurde durch Neutralisiren der wässrigen freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten. Dasselbe krystallisirt in kleinen Säulchen und Tafeln. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft sehr bald seinen früheren Krystallwassergehalt wieder auf. In Weingeist und Aether unlöslich.

Die Zusammensetzung des Salzes wurde wie nachstehend constatirt:

0,7535 Grm. Substanz auf 140—150° C. erhitzt verloren
0,0465 Grm. HO = 6,1 p.C.

0,7005 wasserfreies Salz mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und geglüht gaben 0,2205 KO₂SO₃ = 31,4 p.C.

Für obige Formel ergibt sich:

	Ber.	Gef.
KO,SO ₃ *)	31,9	31,4
HO	6,3	6,1

Sulfodichlorbenzolsaures Natron, $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_4) \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}.$

In analoger Weise wie das Kalisalz mit kohlensaurem Natron erhalten. Krystallisirt in gut ausgebildeten sechseitigen Tafeln, welche einen besonders starken Glanz zeigen. Die Analyse ergab:

0,43 Substanz auf 130—140° erhitzt verloren 0,031 HO = 6,9 p.C.

0,4035 Grm. wasserfreies Salz wie oben geglüht hinterliessen 0,115 NaO,SO₃ = 28,5 p.C.

Die obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
NaO,SO ₃	28,5	28,5
HO	6,7	6,9

Sulfodichlorbenzolsaures Ammoniak,

$\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_4) \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}.$

Durch gegenseitige Neutralisirung von Ammoniak und Sulfodichlorbenzolsäure dargestellt. Krystallisirt in Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wodurch es sich besonders von dem monchlorbenzolschwefelsauren Ammoniak unterscheidet. Eine Krystallwasserbestimmung desselben ergab:

1,153 Grm. Substanz auf 140—150° erhitzt verloren 0,075 HO = 6,5 p.C.

	Ber. für obige Formel	Gef.
HO	6,8	6,5

Sulfodichlorbenzolsaure Baryterde,

$\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_4) \\ \text{Ba} \end{matrix} \right\} \text{O}_2.$

Durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit der Säure erhalten. Krystallisirt in Blättchen wie die Formel zeigt ohne

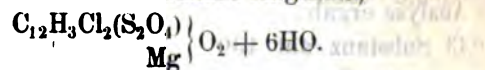
*) Der Erleichterung halber ist bei Berechnung der Metalloxyde 1 Aeq. SO₃ der Formel mit einbegriffen.

Krystallwassergehalt. Auf 200° erhitzt, bläht sich der Körper unter Zersetzung stark auf, indem derselbe ein ausserordentlich grosses Volumen einnimmt.

2,805 Grm. Substanz geglüht gaben 1,10 BaO,SO₃ = 39,21 p.C.

	Ber. für obige Formel	Gef.
BaO,SO ₃	39,5	39,21

Sulfodichlorbenzolsaure Magnesia,



Kohlensaure Magnesia in der Säure gelöst gab beim Abdampfen dieses Salz in verfilzten farblosen Nadeln.

Die Analyse ergab:

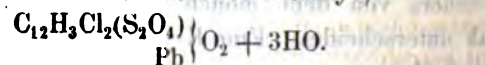
0,37 wasserfreies Salz geglüht gaben 0,101 schwefelsaure Magnesia = 27,3 p.C.

0,460 auf 130° erhitzt verloren 0,09 HO = 19,5 p.C.

Die obige Formel beansprucht:

	Ber. für wasser- freies Salz	Gef.
MgO,SO ₃	27,6	27,3
HO	18,6	19,5

Sulfodichlorbenzolsaures Bleioxyd,



Darstellung wie oben beschrieben. Krystallisirt in blischelförmig gruppirten Nadeln, bisweilen in grossen Krystallen, welche an der Luft durch Verlust von Krystallwasser mattes porcellanartiges Aussehen erhalten.

1,043 Grm. auf 180—200° erhitzt verloren 0,079 HO = 7,5 p.C.

0,964 wasserfreies Salz (mit SO₃) geglüht lieferten 0,452 PbO,SO₃ = 46,9 p.C.

Die obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
PbO,SO ₃	47,2	46,9
HO	7,8	7,5

Sulfodichlorbenzolsaures Silberoxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_4)\text{Ag}\}\text{O}_2$.

Durch Auflösen von Silberoxyd in der wässerigen Säure erhält man das Salz; krystallisirt in grauweissen spiessigen Nadeln von perlmutterähnlichem Glanze. Schmilzt beim Erhitzen und hinterlässt kohlehaltiges Silberpulver.

0,6275 Grm. Substanz mit HCl gefällt gaben 0,263 Grm.

$\text{AgCl} = 0,19796 \text{ Ag} = 31,5 \text{ p.C.}$

Obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
Ag	32,3	31,5

Mononitrotetrachlorbenzol.

Das Tetrachlorbenzol lässt sich durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht nitriren, indem die Einwirkung derselben äusserst langsam von statten geht. Eine Mischung von Nordhäuser Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wirkt indessen schneller darauf ein. Trotzdem habe ich zur vollständigen Ersetzung eines H-Atoms durch NO_2 die Behandlung mit diesem Säuregemisch mehreremale wiederholen müssen. Es geschieht diess am besten in einer Retorte mit Vorlage, um Verlust zu vermeiden. Die erhaltenen Krystalle wurden mit etwas verdünnter Kalilauge und schliesslich mit Wasser gewaschen. (Dabei bemerkt man eine intensiv violette Färbung, wahrscheinlich von etwas gebildetem Chloranil herrührend, welches mit der Kalilauge bekanntlich violettes dichloranilsaures Kali bildete.) Aus heissem Alkohol mehreremale umkrystallisirt erhält man dasselbe in einem zur Analyse geeigneten reinen Zustande.

I. 0,336 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt hinterliessen $0,344 \text{ CO}_2 = 0,09381 \text{ C} = 27,9 \text{ p.C.}$ und $0,0325 \text{ Grm. HO} = 0,003611 \text{ H} = 1,07 \text{ p.C.}$

II. 0,46 Grm. Substanz dessgl. gaben $0,468 \text{ CO}_2 = 0,127 \text{ C} = 27,1 \text{ p.C.}$ und $0,047 \text{ HO} = 0,0052 \text{ H} = 1,1 \text{ p.C.}$

0,590 Grm. Substanz nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmung analysirt gaben 27 C.C. bei 16° C. und 758 Mm. Barometerstand.

Hieraus berechnet sich nach der Formel:

$$P = 0,001256 \cdot 27 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot 16} \cdot \frac{758 - 13,536}{760} =$$

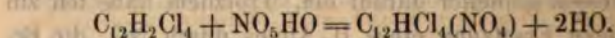
$$0,0316 \text{ Grm. N} = 5,35 \text{ p.C.}$$

0,633 dessgl. gaben 29 C.C. bei 15° C. und 756 Mm. Barometerstand, entsprechend = 0,0337 N = 5,33 p.C.

Die erhaltenen Resultate zusammengestellt ergeben:

Berechnung			Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	72	27,60	27,19	27,90
H	1	0,38	1,11	1,07
Cl ₄	141,84	54,33	—	—
N	14	5,36	5,35	5,33
O ₄	32	12,26	—	—
	260,84	99,93		

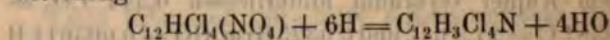
Hieraus ergibt sich die Formel C₁₂HCl₄(NO₄) und es verläuft der Process nach der Gleichung



Das Mononitrotetrachlorbenzol krystallisirt in Nadeln, welche bei 75—78° schmelzen und bei 62° erstarren. Dasselbe destillirt ungefähr bei 300° C., ist absolut unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in den meisten geistigen Lösungsmitteln.

Tetrachloranilin.

Die Reduction des vorher beschriebenen Körpers mit Wasserstoff liess das bis jetzt noch unbekannte Tetrachloranilin erwarten. Man verfährt wie bei Darstellung des Trichloranilins unter Anwendung einer Retorte mit Vorlage. Die Gleichung



versinnlicht den Verlauf der Reaction.

Die Zusammensetzung dieser Substanz geht aus der nachstehenden Elementaranalyse hervor.

I. 0,241 Substanz gaben mit chromsaurem Kali und Kupfer verbrannt 0,271 Grm. CO₂ = 0,0739 C = 30,7 p.C. und 0,04 Grm. HO = 0,005 H = 2,0 p.C.

II. 0,2515 Grm. Substanz gaben $0,285 \text{ CO}_2 = 0,07772 \text{ C} = 30,9 \text{ p.C.}$ und $0,035 \text{ HO} = 0,005 \text{ H} = 1,9 \text{ p.C.}$

	Ber.		Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	72	31,14	30,7	30,9
H ₂	3	1,299	2,0	1,9
Cl ₄	141,84	61,44	—	—
N	14	6,064	—	—
	230,84	99,943		

Dem Tetrachloranilin entspricht die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{HCl}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N.}$

Diese Substanz krystallisirt in einem Gewebe von äusserst zarten farblosen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein aussergewöhnliches grosses Volumen einnehmen. An dem Lichte röthen sich dieselben nach und nach. Das Tetrachloranilin schmilzt bei 90° C. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen ziemlich löslich in heissem Weingeist, Aether und Benzol. Starke Mineralsäuren lösen es beim Erwärmen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dasselbe wieder aus. Aetzende Kali- und Natronlauge dagegen wirken nicht merklich lösend darauf ein. Das Tetrachloranilin besitzt keinen bemerkenswerthen Geruch, wodurch es sich von dem Trichloranilin besonders unterscheidet, welches letztere, wie früher angeführt, höchst widerlich riecht. Wird dasselbe mit einigen C.C. Schwefelsäure übergossen und ein Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so nehmen die Krystalle und Flüssigkeit eine grasgrüne Färbung an, welche nach Zusatz von Wasser in Gelb übergeht. (Siehe Di- und Trichloranilin.)

XXXVIII.

Versuche mit Itacolumit (Articulit).

Dieses vom Itacolumigebirge Brasiliens seinen Namen führende Gestein, in welchem zuerst Diamanten anstehend gefunden worden, hat aus diesem Grunde und wegen seiner eigenthümlichen Structur besonderes Interesse. Deshalb hat Ch. Wetherill einige Versuche damit angestellt, die zur Er-

Hieraus berechnet sich nach der Formel:

$$P = 0,001256 \cdot 27 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot 16} \cdot \frac{758 - 13,536}{760} =$$

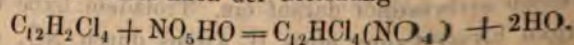
$$0,0316 \text{ Grm. N} = 5,35 \text{ p.C.}$$

0,633 dessgl. gaben 29 C.C. bei 15° C. und 756 Mm. Ba-
rometerstand, entsprechend = 0,0337 N = 5,33 p.C.

Die erhaltenen Resultate zusammengestellt ergeben:

Berechnung			Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	72	27,60	27,19	27,90
H	1	0,38	1,11	1,07
Cl ₄	141,84	54,33	—	—
N	14	5,36	5,35	5,33
O ₄	32	12,26	—	—
		260,84	99,93	

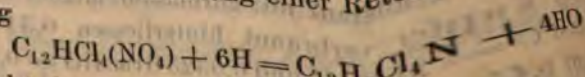
Hieraus ergibt sich die Formel C₁₂HCl₄(NO₄) und
verläuft der Process nach der Gleichung



Das Mononitrotetrachlorbenzol krystallisirt in Na-
deln, welche bei 75—78° schmelzen und bei 62° erstarren.
selbe destillirt ungefähr bei 300° C., ist absolut unlöslich
in Wasser und sehr schwer löslich in den meisten geistigen
Lösungsmitteln.

Tetrachloranilin.

Die Reduction des vorher beschriebenen Körpers
mit Wasserstoff liess das bis jetzt noch unbekannte Tetrachloranilin erwarten. Man verfährt wie bei Darstellung des
Chloranilins unter Anwendung einer Retorte mit Vorlage.
Gleichung



versinnlicht den Verlauf der Reaction.

Die Zusammensetzung dieser Substanz geht aus der
folgenden Elementaranalyse hervor.

0,241 Substanz gaben mit chromsaurem Kali und
verbrannt 0,271 Grm. CO₂ = 0,0739 C = 30,7
0,04 Grm. HO = 0,005 H = 2,0 p.C.

gaben $0,285 \text{ CO}_2 = 0,07772 \text{ C} =$
 $\text{O} = 0,005 \text{ H} = 1,9 \text{ p.C.}$

Ber.	Versuch	
	I.	II.
31,14	30,7	30,9
1,299	2,0	1,9
61,44	—	—
6,064	—	—
99,943	—	—

entspricht die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{HCl}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N.}$

lisirt in einem Gewebe von äusserst
 welche nach dem Trocknen ein
 es Volumen einnehmen. An dem
 n nach und nach. Das Tetrachlor-

Dasselbe ist unlöslich in Wasser,
 in heissem Weingeist, Aether und
 en lösen es beim Erwärmen. Beim
 eheidet sich dasselbe wieder aus.
 lauge dagegen wirken nicht merk-
 as Tetrachloranilin besitzt keinen
 , wodurch es sich von dem Trichlor-
 idet, welches letztere, wie früher
 ch riecht. Wird dasselbe mit eini-
 ergossen und ein Tropfen Salpeter-
 hmen die Krystalle und Flüssigkeit
 n, welche nach Zusatz von Wasser
 Di- und Trichloranilin.)

XXXVIII.

Itacolumit (Articulit).

im Gebirge Brasiliens seinen Namen
 elehem zuerst Diamanten anstehend
 as diesem Grunde und wegen seiner
 t besonderes Interesse. Desshalb hat
 ersuche damit angestellt, die zur Er-

klärung seiner physikalischen und chemischen Zusammensetzung dienen sollten (Sillim. Amer. Journ. [2] 1 30, p. 61).

In ausgedehnteren Bildungen findet sich ausser der Itacolumit im Ural, Georgia und Nord-Carolina vom Vf. untersuchten Proben stammten auch Saraw (Grfsch. Stokes, Nord-Carolina) und aus Brasilien). Beide Proben glichen sich bis zur Structur, von denen die erstere von der Pro Carolina etwas heller gelblich und die letztere körniger war.

Bekanntlich ist der Itacolumit ein blättriges aus der Talkreihe, der sein blättriges Gefüge oder Glimmer-Beimischung verdankt, und besitzt, welche Jeden mit der gewöhnlichen Felsen Bekannten in Staunen versetzt. Die Ursache zu ergründen machte der Vf. mehr.

Das Gestein lässt sich in einer Richtung in Platten spalten und besitzt senkrecht dazu kleine Risse. Durch dasselbe zerstreut sich kleine Glimmerblätter von gleichmässiger Größe auf Ebenen gelagert, wie sie sich aus einer Fläche heben. Wo sie häufig beisammen liegen, pflegen. Wo sie häufig beisammen liegen, ist das Gestein sehr leicht. Senkrecht auf die Spalten gerieben, zeigt der Itacolumit keine Schieferung, man sieht auf die schmalen Seiten der Blätter sehr deutlich das blättrige Gefüge.

Unter dem Mikroskop erscheint das Gestein, Quarz, in feinen scharfkantigen Körnern, ein wenig Glimmer und gelegentlich ausserdem war 2,61, im Vacuo von Luft befreit 2, Zusammensetzung war

Glühverlust	0,1
Kiesel-erde	95,4
Eisenoxyd	2,7
Kalkerde	0,8

wasserstoffen entstanden sei, Reste davon auch nicht mehr im Gestein erwarten.

Die Möglichkeit, dass jener Sand bei seiner Bildung zu Itacolumit in einer Flüssigkeit suspendirt war, welche durch den Gehalt von irgend einer Substanz die gleichmässige Berührung der Sandkörner unter einander verhinderte, veranlasste den Vf. zu einigen Versuchen. Es wurde trockener Sand mit Wasser betropft und hierauf mit Petroleum, wobei sich viel leichter Klümpchen bildeten als mit Wasser allein. Die einzelnen Klümpchen, deren Kieselpartikeln Wasser zwischen sich enthalten, sind von benachbarten Klümpchen durch eine dünne Petroleumschicht ausser wässriger Berührung. Zwischen den Sandkörnern konnte also, wenn ein gleicher Fall in der Natur angenommen wird, Verkittung eintreten, zwischen den Klümpchen aber nicht. So behandelter Sand bot unter dem Mikroskop täuschende Aehnlichkeit mit Itacolumit dar.

XXXIX.

Notizen.

1) Einige neue Nitroderivate der Benzyläther

bat E. Grimaux dargestellt (Compt. rend. t. 65, 211). Den Nitrobenzylalkohol erhielt der Verf. auf analoge Weise wie Cannizzaro den Benzylalkohol aus dem Benzoylhydrür. Nitrobenzoylhydrür wurde in alkoholische Kalilösung eingetragen, wodurch nach wenigen Augenblicken eine bald körnige, bald gallertartige Masse von nitrobenzoesäurem Kali entstand. Dieses wurde durch Wasser gelöst und es schied sich der Nitrobenzylalkohol als dickes zähes Oel ab.



Es zeigt selbst bei langem Stehen im luftleeren Raume keine Spur von Krystallisation und kann bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Wird Chlorbenzyl $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man nach Beilstein ein Nitroderivat, welches durch Oxydation Nitrodracylsäure giebt.

einander verschränkt sind. Die äusserst wenigen Glimmerblätter haben keinen Antheil an der Bewegung, auch die Articulation nicht wie bei den Basaltsäulen, sondern Sandkörner sind zu Gruppen zusammengehäuft, von einigen Höhlungen, andere Ausbuchtungen besitzen und letzteren greifen in die Höhlungen ihrer Nachbarn ein. Diese Art entsteht durch die Anhäufung von solchen Gruppen, die eine Beweglichkeit nach allen Richtungen, die in Platten nicht so bemerkbar ist, wie in dünnen, jedenfalls Namen „Articulit“ rechtfertigt. Jede Gruppe enthält 20–50 Sandkörner zu enthalten, die lose verkittet plattenförmig gestaltet, sondern scharfkantig sind.

Der Kitt, welcher die Körner des Minerals zusammenhält, ist nicht Eisenoxyd, denn nach langem Kochen säure verändert sich äusserlich nichts, vielmehr Kieselsäurehydrat zu sein, denn kochende Kalilauge besonders verdünnte Flusssäure bewirken ein Zerfallen der Masse in Körner. Ein aus Itacolumit parallel der Faltungsebene geschnittener Cylinder von 198 Mm. Durchmesser verkürzte sich beim Zusammenpressen um 0,5 Mm. und gestattete eine Axendrehung um 13°.

Die physikalische Beschaffenheit, welche zu dem thümlichen gegliederten Gefüge des Itacolumits beigetragen mag von grossem Einfluss auf die Krystallisation der Mantele gewesen sein, aber aus dem bisherigen Studium der Vf. auch keine andere Hypothese für die Entstehung jenes Edelsteins aufzustellen, als die von de Chanvallon vorgebrachte, dass der Diamant in naher Beziehung zu einem Kohlenwasserstoff erzeugt sei. In Folge der wöhnlich starken Ritzung eines Achatmörser durch seinen Proben, in welcher die kleinen schwarzen Splitter (s. oben) sich befanden, kam der Vf. auf den Gedanken, letztere Diamantsplitterchen gewesen sein möchten. Versuche aber, im Itacolumit die muthmasslich noch vorhandenen Reste von Bitumen oder Petroleum nachzuweisen, glückten völlig und der Vf. meint, man dürfe, wenn man durch allmähliche und langsame Oxydation von

nigung des Leuchtgases von beigemengtem Ammoniak hin. Bei allen diesen Versuchen waren die Flammen leuchtend. Verbrennt man das Gas vollständig mittelst eines Bunsen'schen Brenners, so erhält man keine Cyanverbindungen.

Wie das Leuchtgas verhalten sich unter denselben Umständen auch das Oel und andere Kohlenwasserstoffe.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt also, dass in einem Gemenge von Ammoniakgas mit Leuchtgas beim unvollständigen Verbrennen sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff in der Flamme verbindet, und dass beim Zusammentreffen der Flamme mit Kali, Natron oder Kalk die Cyanverbindungen des Kalium, Natrium oder Calcium entstehen.

3) Mangansuperoxyd und Harnsäure.

Wenn nach Hilb. Wheeler (Sill. Amer. Journ. [2] 44, No. 131, p. 218) gleiche Mengen Wasser, Harnsäure und Mangansuperoxyd erhitzt werden, unter zeitweiligem Zusatz kleiner Quantitäten Schwefelsäure, bis keine Einwirkung weiter stattfindet, so enthält das von der schwarzen Masse Abfiltrirte Parabansäure, die nach dem Verdampfen in breiten hexagonalen Krystallen anschiesst.

Erhitzt man Harnsäure mit viel Wasser zum Kochen und fügt dann Mangansuperoxyd zu, so lange noch Kohlensäure entweicht, so enthält der unlösliche Rückstand neben Braunstein oxalsaures Manganoxydul und das Filtrat giebt beim Verdunsten Allantoin, dann Harnstoff und schliesslich eine amorphe Substanz.

Erhitzt man aber Harnsäure mit wenig Wasser und Braunstein, so erhält man Kohlensäure, Oxalsäure und Harnstoff, aber nur sehr wenig Allantoin.

Das Mangansuperoxyd verhält sich demnach gegen die Harnsäure wie das Bleisuperoxyd.

4) Die natürlichen Eisenoxydhydrate.

Das von Breithaupt, Bergemann und Hermann analysirte Eisenoxydhydrat von der Formel Fe_2H , welches mit dem Namen *Turgit* belegt wurde, ist jetzt auch in den

Um es von dem Chlorür zu unterscheiden, welches durch
 dation die Nitrobenzoësäure geben würde, kann man
 Körper Nitrodracäthylchlorür nennen.

Das Nitrodracäthylchlorür $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$ stel
 Alkohol umkrystallisirt dünne weisse Nadeln oder perl
 glänzende Blättchen dar und löst sich leicht in sie
 Alkohol und Aether.

Es schmilzt bei 70° und hat dabei einen arom
 Geruch. Auf die Haut gebracht erzeugt es heftiges
 Erwärmt man es einige Stunden mit einer alkoholi
 sung von essigsaurem Kali, so entsteht Chlorkalium
 Lösung enthält essigsaures Nitrodracäthyl,
 $C_6H_4(NO_2)CH_2(C_2H_3O_2)$,
 welches sich etwas in siedendem Wasser, leichter
 und Aether löst und aus seinen Lösungen in farb
 zenden Blättchen anschießt. Es schmilzt bei 85° .

2) Ueber die Bildung von Cyan

hat de Romilly (Compt. rend. t. 65, 865) im A
 die Arbeiten von Langlois folgende Versuche ang
 Verf. liess Leuchtgas durch ammoniakhaltiges W
 ehen und entzündete dann das aus einer engen
 strömende Gasmisch. Die Flamme richtete er a
 sung von Kali, Natron oder auf Kalkmilch und s
 wenigen Minuten zeigten Eisensalze die Anwesen
 Cyanverbindungen in den Flüssigkeiten. Richtet
 Flamme auf Kalilauge, in der fein zertheiltes Eisen
 ist, so erhält man sogleich Ferrocyankalium und
 trächliche Menge von Ferridecyankalium. Der Co
 Flamme mit einer Basis ist bei der Bildung des C
 Ammoniak durchaus unnöthig, wie durch folgenden
 gezeigt wird. Entzündet man die Flamme in einer
 und saugt die Verbrennungsproducte durch eine
 Flüssigkeit, so findet man nach kurzer Zeit Cyanv
 gen in derselben; hat man nur destillirtes Wasser
 so enthält dieses Cyanammonium. Es weist diese
 recht deutlich auf die Nothwendigkeit einer sorgfäl

XL.

Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution.

(Im Auszug.)

Hierüber macht Dana (Sillim. Amer. Journ. [2] 44, No. 130, p. 89; No. 131, p. 252) folgende Betrachtungen:

Unter den Oxyden sind die Protoxyde, wie die Metalle, dadurch charakterisirt, dass sie isometrisch (regulär) krystallisiren, die Sesquioxyde dagegen hexagonal. Die Bioxyde sind typisch tetragonal (quadratisch, $2 + 1$ axig), z. B. Zinnstein, Rutil und Anatas. Unter allen dreien giebt es jedoch auch andere Formen, so z. B. ist Zn hexagonal, Ti als Brookit und Mn als Pyrolusit orthorhombisch ($1 + 1$ axig); aber diese Fälle kann man als Folgerungen des Polymerismus ansehen — oder wie andere es betrachten — des Dimorphismus.

Nimmt man das Sauerstoffatom in seiner fundamentalen Natur als doppelt, so ist die Zahl der Sauerstoffatome (oder des negativen Elements überhaupt) in den Protoxyden = 2, in den Sesquioxyden = 6 oder ein Multiplum von 3, in den Bioxyden = 4.

Da in allen hexagonalen Verbindungen die Atomzahl des negativen Elements 3 oder ein Multiplum davon und in den tetragonalen 2, 4 oder ein Multiplum davon ist, so scheinen die hexagonalen und tetragonalen Systeme auf diesen Zahlen zu beruhen und ihre Symmetrie eine Folgerung davon zu sein.

1) Tetragonale Species. Unter den Uniailicaten — d. h. denjenigen Silicaten, in denen das Sauerstoffverhältniss der Base zu dem der Säure ($\ddot{\text{Si}}$) = $1 : 1$, also die Zahl der Sauerstoffatome = 4 oder ein Multiplum davon ist — sind tetragonale Beispiele häufig, während sie unter den Bisilicaten (Sauerstoffverhältniss von R: $\ddot{\text{Si}}$ = $1 : 2$, also Atomzahl des Sauerstoffs = 2 oder ein Multiplum) ganz fehlen. Das letztere gilt auch für die wasserfreien Carbonate $\text{R}\ddot{\text{C}}$. Aber unter diesen Bisilicaten und Carbonaten giebt es viele hexagonale Beispiele. Der Scheelit ($\text{Ca}\ddot{\text{W}}$), Scheeletin ($\text{Pb}\ddot{\text{W}}$), Wulfenit

Eisengruben von Salisbury (Connecticut) ge
ihr ausgezeichnetes Vorkommen von Lim
(Sill. Amer. Journ. [2] 44, No. 131, p. 219)

Rodman fand hier den Turgit als
Höhlungen im Brauneisenstein, er hatte fa
unterschied sich vom Brauneisenstein dur
rothe Farbe, die namentlich sein Pulver z
von 1 Zoll und mehr Dicke auf dem B
lagert, war die Abgrenzungslinie zwisel
dass eine Trennung derselben leicht un
lich war.

Die physikalischen Eigenschaften de
des gewöhnlichen Hämatits (Rotheisenste
man beide nur durch eine Glühprobe
tretende starke Decrepitiren des Turgits
scheiden kann. Die Härte des Turgits w
Gew. = 4,14. Im Exsiccator verlor er
bei 100° nichts weiter.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Eisenoxyd
Manganoxyd
Thonerde
Kieselerde in Säure gelöst
Kieselerde in Säure unlöslich
Wasser
Phosphorsaures u. schwefelsaures Koba

Auch Roepper hat mit dem Limonit
des Lehigh Thales nicht selten Turgit
den Exemplaren von Brauneisenstein des
fand Brush einige schöne Exemplare, d
Joditz (Bayern) stammten. Wahrscheinl
noch viel häufiger vor als man bis jetzt
den Mineralogen meist mit Rotheisenste

XL.

ischen Krystallform und
er Constitution.

(Auszug.)

a (Sillim. Amer. Journ. [2] 44, No. 52) folgende Betrachtungen:

und die Protoxyde, wie die Metalle, dass sie isometrisch (regulär) kry-
syde dagegen hexagonal. Die Bioxyde
l (quadratisch, $2 + 1$ axig), z. B. Zinn-
tas. Unter allen dreien giebt es jedoch
so z. B. ist Zn hexagonal, Ti als Brookit
t orthorhombisch ($1 + 1$ axig); aber diese
a Folgerungen des Polymerismus ansehen
e es betrachten — des Dimorphismus.

Das Sauerstoffatom in seiner fundamentalen
t, so ist die Zahl der Sauerstoffatome (oder
lements überhaupt) in den Protoxyden = 2,
yden = 6 oder ein Multiplum von 3, in den

en hexagonalen Verbindungen die Atomzahl des
ements 3 oder ein Multiplum davon und in den
2, 4 oder ein Multiplum davon ist, so scheinen die
a und tetragonalen Systeme auf diesen Zahlen zu
nd ihre Symmetrie eine Folgerung davon zu sein.
tragonale Species. Unter den Unisilicaten — d. h.
en Silicaten, in denen das Sauerstoffverhältniss der
den der Säure (Si) = 1:1, also die Zahl der Sauer-
me = 4 oder ein Multiplum davon ist — sind tetra-
Beispiele häufig, während sie unter den Bisilicaten
stoffverhältniss von $\text{R}:\text{Si} = 1:2$, also Atomzahl des
eroffs = 3 oder ein Multiplum) ganz fehlen. Das letztere
auch für die wasserfreien Carbonate $\text{R}\bar{\text{C}}$. Aber unter
en Bisilicaten und Carbonaten giebt es viele hexagonale
Beispiele. Der Scheelit ($\text{Ca}\bar{\text{W}}$), Scheeletin ($\text{Pb}\bar{\text{W}}$), Wulfenit

($\text{Pb}\ddot{\text{Mn}}$), Xenotim ($\ddot{\text{Y}}_3\ddot{\text{P}}$) sind tetragonal; ebenso der Matlockit ($\text{PbCl} + \text{Pb}$), dagegen $\text{PbJ} + 2\text{Pb}$ hexagonal und $\text{PbCl} + 2\text{Pb}$ orthorhombisch. Cerasin ($\text{PbCl} + \text{Pb}\ddot{\text{C}}$), worin die Zahl der negativen Elemente 4 beträgt, ist tetragonal, Hausmannit $\text{Mn}\ddot{\text{Mn}}$ ebenfalls. Letzteren würde man besser $\text{Mn}_2\ddot{\text{Mn}}$ formuliren, um an seine nähere Beziehung zur Bioxydgruppe RO_2 zu erinnern, während $\text{Mn}\ddot{\text{Mn}}$ die typische Formel der isometrischen Spinellgruppe ist. Analog erscheint der tetragonale Chalkopyrit ($2(\text{Cu}, \text{Fe})\text{S} + \text{FeS}_2$), Braunit (MnSi_2O_3) dagegen erscheint als Ausnahme, insofern die Säure seiner negativen Bestandtheile nach Rammelsberg ($\text{Mn}_3, \text{Mn}, \text{Si}$) = 12 ist. Aber die wahre Anordnung der Bestandtheile macht ihn nicht zu einem Sesquioxyd, sondern zu einem Bioxyd wie Hausmannit, dem er in seiner tetragonalen Form nahe steht, denn man kann ihn $2(\text{Mn}_2\ddot{\text{Mn}}) + \text{Mn}\ddot{\text{Si}}$ schreiben. Hausmannit nähert sich in gewissen Winkeln seiner Krystalle mehr dem Anatas, Braunit dagegen mehr dem Cassiterit, Rutil und Zirkon. Der Pyrolusit ist orthorhombisch und nahezu isomorph mit dem Brookit. In tetragonaler Gestalt ist Mn unbekannt, ausser in Verbindung mit Mn_2 im Hausmannit. Das Manganoxydul Mn ist isometrisch wie Mg (Deville).

Unter den künstlichen Verbindungen bestätigen folgende tetragonale den oben aufgestellten Grundsatz:

$$\begin{aligned} & \text{KF} + \text{HF} - \text{Be}\ddot{\text{S}} + 4\ddot{\text{H}} - \text{Ni}\ddot{\text{S}} + 7\ddot{\text{H}} - \text{Ni}\ddot{\text{S}} + 6\ddot{\text{H}} - \text{Ni}\ddot{\text{Se}} + \\ & 7\ddot{\text{H}} - \text{Zn}\ddot{\text{Se}} + 7\ddot{\text{H}} - (\text{KH}_2)\ddot{\text{P}} - (\text{NH}_4, \text{H}_2)\ddot{\text{P}} - (\text{KH}_2)\ddot{\text{As}} - (\text{NH}_4) \\ & \ddot{\text{As}} - \text{Ca}\ddot{\text{E}} + 2\ddot{\text{H}} - (\text{NH}_4, \text{H})\ddot{\text{B}} + 3\ddot{\text{H}} - \text{Na}\ddot{\text{J}} - \text{KCl} + \text{CaCl} \\ & 2\ddot{\text{H}} - \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl} + 2\ddot{\text{H}} - \text{Ag}\ddot{\text{S}} + 2\text{NH}_3 - \text{Ag}\ddot{\text{Cr}} + \\ & \text{H}_3 - 2(\text{KC}_4\text{H}_3\text{O}_3) + \text{Cu}\ddot{\text{A}} + 12\ddot{\text{H}} - \text{Ca}\ddot{\text{A}} + \text{Cu}\ddot{\text{A}} + 8\ddot{\text{H}} - \\ & \text{K}\ddot{\text{A}} + 2\ddot{\text{U}}\ddot{\text{A}} + 2\ddot{\text{H}} - \text{Ag}\ddot{\text{A}} + 2\ddot{\text{U}}\ddot{\text{A}} + 7\ddot{\text{H}} \\ & \frac{2}{3}(\text{H})_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + \text{SbC}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 2\ddot{\text{H}} - \frac{1}{2}\text{Ca} + \end{aligned}$$

Das Princip des Polymerismus ist anzuwenden auf Hg_2O welches nach den neueren Anschauungen, wonach $\text{Hg}_2 = \text{Hg}$ gewöhnlich Hg_2Cl_2 oder wahrscheinlicher Hg_4Cl_4 geschrieben wird.

Einige Zusammensetzungsbestandtheile mögen nur zufällig oder untergeordnet sein zu dem herrschenden Theile.

bestimmt. Wasser, obwohl wesentlich für die Krystallform untergeordnet, ist tetragonal; zählt man das giebt sich noch keine Uebereinstimmung weder der Uni- noch der Bi-Silicate. des Wassers als basisch und schreibt man es zum Theilnehmer am herrschenden Unisilicat, analog den tetragonalen etc., und dieser Theil beherrscht und dominiert, während das Bisilicat H_2Si , ein indifferent dabei ist.

Species. Ausser den oben angeführten Silicaten Beryll, Eudialyt, den Carbonaten und anderen Verbindungen, die hexagonal krystallisiren, sind mehrere Substanzen, die ihrer Zusammensetzung nach übereinstimmen und doch hexagonal krystallisiren. So kann man das Princip des Zinkoxyd ZnO und es zu Zn_3O_3 machen. Diese wird durch die Beispiele an den Silicaten die Ersetzung von R durch 3R statuirt. Hexagonale Graphit (angeblich) ein 3mal so viel als der gewöhnliche Kohlenstoff, er ist aus demselben Grunde = H_3O_3 . Hexagonal Zinkblende ZnS und hexagonal Zn_3S_3 vor. Hexagonale Fe_3S_3 (Troilit, Pyrrhotin), Hexagonale (Greenockit), Ni_3As_3 (Kupfernickel),

System. In diesem scheint die Atomverhältnisse 1, 2, 3, 4 oder ein Multipel von diesen Mannigfaltigkeit stimmt mit der Symmetrie des Würfels überein, welcher einerseits als rhombisches Prisma, andererseits durch die Symmetrie ein Rhomboeder von 90° darstellt. Symmetrische Gestalten unter den Protoxyden, unter den Bioxyden, Unisilicaten und Verbindungen.

gestellten Grundsatz, wenn und soweit er

negativen Elements der Verbindung abhängt, und die hexagonale Symmetrie in ähnlicher Weise von dem Auftreten von Triaden oder Hexaden derselben Elemente.

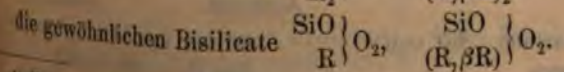
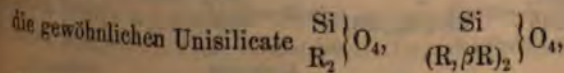
Aber wenn auch die tetragonale und hexagonale Form von den Zahlen 4 und 3 abhängen, so erheischt doch nicht die Anwesenheit dieser Zahlen nothwendig das Auftreten einer Krystallgestalt. Dafür giebt es genug Beispiele, eines davon ist die isomorphe Titansäure.

In welcher Weise die speciellere Anordnung der Atome stattgefunden, um die charakteristischen Dimensionen des Krystalls hervorzubringen, bleibt weiterer Aufklärung vorbehalten; aber eine viertheilige Symmetrie muss in der Constitution des Moleküls eines tetragonalen und eine sechsheilige in dem eines hexagonalen Krystalls vorhanden sein.

Was die Formeln der Silicate anlangt, welche begreiflicher Weise am schwierigsten allseitige Beistimmung erheischen, so sucht sie der Vf. auf Grund der oben auseinandergesetzten Principien in folgender Art möglichst einfach und übersichtlich zu machen. Die verschiedenen Zustände *) des Radicals R in den Oxyden \dot{R} , \ddot{R} , \ddot{R} , \ddot{R} und \ddot{R} und den entsprechenden Sulfureten, Chloriden etc. unterscheidet er durch vorgesetzte griechische Buchstaben, so dass $\alpha R = R$, $\beta R = \dot{R}$, $\gamma R = \ddot{R}$, $\delta R = \ddot{R}$, $\epsilon R = \ddot{R}$. Der grösste Theil der Silicate zerfällt in Uni- und Bi-Silicate, deren Bedeutung schon oben erklärt ist.

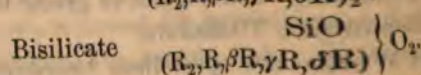
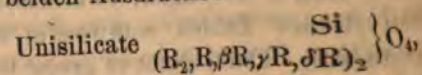
Die Unisilicate haben, nach alter Weise ausgedrückt, die allgemeine Formel $\dot{R}_2\dot{Si}$, wenn nur Protoxyde darin sind, dagegen $(\dot{R}, \ddot{R})_2\dot{Si}$, wenn auch ein Sesquioxid vorhanden ist, wobei \dot{R} und \ddot{R} sich gegenseitig in verschiedenen Proportionen ersetzen. Die Bisilicate haben die Formeln $\dot{R}\dot{Si}$ und $(\ddot{R}, \ddot{R})\dot{Si}$.

Nach dem neuen System formuliren sich diese Verbindungen so:



*) Wir übersetzen so das Wort *states*, dessen sich der Vf. bedient.
D. Red.

Demnach haben die Silicate jeder Abtheilung, mögen sie ein- oder zweifach, d. h. in ihnen Sesquioxyde oder Protoxyde oder beide enthalten, wesentlich dieselben Formeln und die anderen Oxyde, welche in ihnen vorkommen, lassen sich grade lassen sich auch leicht einführen. Es ergeben sich demnach die beiden Ausdrücke:



in denen durch gebrochene Coëfficienten das Atomverhältniss zwischen R, βR u. s. w. leicht angedeutet werden kann.

Unter den vom Vf. in einer Tabelle zusammengeordneten Beispielen mögen folgende ausgewählt sein.

Unisilicate.

A. Wasserfreie.

Forsterit	SiO_4R_2	SiO_4Mg_2
Fayalit	"	SiO_4Fe_2
Tephroit	"	SiO_4Mn_2
Chrysolith	"	$\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$
Phenakit	"	SiO_4Be_2
Granat	$\text{SiO}_4(\text{R}, \beta \text{R})_2$	$\text{SiO}_4(\frac{1}{2}\text{R} + \frac{1}{2}\beta \text{R})_2$
Epidot	"	$\text{SiO}_4(\frac{1}{3}\text{R} + \frac{2}{3}\beta \text{R})_2$
Mellilit	"	$\text{SiO}_4(\frac{2}{3}\text{R} + \frac{1}{3}\beta \text{R})_2$
Jdokras	"	$\text{SiO}_4(\frac{3}{5}\text{R} + \frac{2}{5}\beta \text{R})_2$
Zirkon	SiO_4Zr_2	SiO_4Zr_2
Biotit	$\text{SiO}_4(\text{R}_2, \text{R}, \beta \text{R})_2$	$\text{SiO}_4(\frac{1}{2}\text{K}_2, \text{R}) + \frac{1}{2}\beta \text{R}_2$
Axinit	$\text{SiO}_4(\text{R}, \beta \text{R}, \delta \text{R})_2$	$\text{SiO}_4(\frac{3}{7}\text{R} + \frac{4}{7}\beta \text{R} + \frac{1}{7}\delta \text{R})_2$

B. Wasserhaltige.

Calamin	$\text{SiO}_4\text{R}_2 + n \text{ aq.}$	$\text{SiO}_4\text{Zn}_2 + \frac{3}{2} \text{ aq.}$
Cerit	"	$\text{SiO}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di})_2 + \text{aq.}$
Serpentin	$\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{R})_2 + n \text{ aq.}$	$\text{SiO}_4(\frac{1}{4}\text{H}_2 + \frac{3}{4}\text{Mg})_2 + \text{aq.}$

C. Mit anderen accessorisches Bestandtheile.

Helvin	$\text{SiO}_4\text{R}_2 +$	$\text{SiO}_4(\frac{1}{2}(\text{Mn}, \text{Fe}) + \frac{1}{2}\text{R})_2$
Danalit	"	$\text{SiO}_4(\frac{1}{2}\text{MnFeZn}) + \frac{1}{2}\text{R}_2$
Sodalith	$\text{SiO}_4(\text{R}_2, \beta \text{R})_2 +$	$\text{SiO}_4(\frac{1}{4}\text{Na}_2 + \frac{3}{4}\beta \text{R})_2$

Bisilicate.

Wollastonit	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2\text{R}$	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ca}$
Pyrogen	"	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{Ca}, \text{Mg})$
Babingtonit	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{R}, \beta \text{R})$	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot (\frac{2}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{R})$
Spodumen	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{R}_2, \beta \text{R})$	$\text{SiO} \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{Li}_2\text{N})$

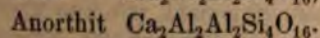
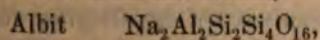
Subsilicate.

Chondroit	$R_2 \cdot (O, F)_{14} \cdot Si_3$	$Mg_2 \cdot (O, F)_{14} \cdot Si_3$
Turmalin	$(R_2, R, \beta R, \delta R_2)_8 \cdot (O, F)_{14} Si_3$	$(R_2, R, \beta Al, \delta B_2)_8 \cdot (O, F)_{14} Si_3$
Andalusit	$\beta R_2 \cdot O_5 \cdot Si$	$\beta Al_3 \cdot O_5 \cdot Si$
Sphen	$(R, \gamma R)_3 \cdot O_5 \cdot Si$	$(\frac{1}{3}Ca + \frac{2}{3}\gamma Ti)_3 \cdot O_5 \cdot Si$

[Die auffälligen Coëfficienten $_2$ in manchen Formeln, z. B. in der des Sodaliths R_2 und speciell $\frac{1}{4}Na_2$, im Turmalin $(R_2, R, \dots)_8$ bedeuten diejenigen Elemente, die nach den neuern Annahmen doppelt so hohes Atomgewicht haben, z. B. K, Na etc. Der Vf. hat sie im Text durch kleinere Capitalälchen markirt, was wir unterlassen haben. D. Red.]

Die hypothetische Annahme von Eisen und Alumin in dem β Zustand, des Titans im γ Zustand u. s. w. gehört nothwendig zum neuen System.

Zwei Arten der Silicate — die Feldspathe und Zeolithe — hat der Vf. noch nicht unterzubringen gewusst, denn da Albit und Orthoklas ein Trisilicat sind und dieses nicht in sein System passt, so enthält er sich jeder Classification derselben. Auch mit Tschermak's Vorschlag, der Unificirung der Feldspathformel, kann er sich nicht einverstanden erklären, denn man müsste in den Formeln, wo die vicariirenden Bestandtheile unter einander stehen,



die unstatthafte Annahme machen, dass 1 At. einer Tetrade (Si) 1 At. einer Pseudotriade (Al) und 1 At. einer Monade (Na) 1 At. einer Dyade (Ca) verträte.

Die nachstehende Tabelle, in welcher der Vf. die Classification der Elemente giebt, setzt die Kenntniss der Valenz der Atome nach neuerer Systematik voraus.

Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
A. Perissaden (Monaden).	A. Perissaden.	A. Perissaden.
Kalium, Natrium, Calcium, Rubidium, Lithium, Thallium, Wasserstoff, Silber, Gold.	Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Columbium, Tantal, Bor.	Chlor, Brom, Jod.

bunden sein, Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung, Anwesenheit von Salzsäure oder Chloride verhindert sie überhaupt, im letzteren Fall entsteht Kupferchlorür, welches gelöst bleibt. Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds muss ferner etwas sauer und nicht zu verdünnt sein, nämlich über 10 Vol. Wasser auf 1 Vol. gesättigter Lösung. Um die heftige Wasserstoffentwicklung zu vermeiden und den Niederschlag schwammig cohärent zu erhalten, darf man nicht bis zum Kochen, sondern nur auf 80–90° C. ein bis zwei Minuten lang erhitzen. Die Anwesenheit von Eisenoxyd ist unschädlich, ebenso die des Mangans, Nickels und Zinks, dagegen fällt bei Anwesenheit von arseniger Säure oder Kupfermonoxyd das Gewicht des Kupfers schwerer aus und der Zusatz von Seignettesalz verhindert nicht die gleichzeitige Ausscheidung von Arsen, dasselbe gilt für Arsensäure.

Ganz anwendbar findet der Vf. die Methode der Fällung des Kupfers durch unterphosphorigsaure Magnesia für die Probirung der Kupfererze. Zu diesem Zweck werden die fein pulverisirten Erze (Sulfurete des Eisens und Kupfers) zuerst geröstet, dann mit dem 4fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Aequivalenten Kalibisulfat und Salpeter zur schwachen Rothgluth erhitzt, hierauf mit so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis alles zu klarer Flüssigkeit schmilzt und schliesslich nach Vorschrift mit dem Hypophosphit behandelt.

3) Fällung von Kupfer und Nickel durch kohlensaure Alkalien.

Die Angabe H. Rose's, dass Kupferoxydsalze durch kohlensaure Alkalien weniger vollständig als durch kalte Ammoniumsulfatlösung gefällt werden, trifft nicht unter allen Umständen zu. Man kann vielmehr das Kupfer als Nitrat, Sulfat und Chlorid vollständig ausfällen, wenn man nur in gehörig verdünnter Lösung lange genug kocht. Die Lösung darf nicht mehr als 1 Grm. Metall in 1 Liter enthalten und das Kaliumcarbonat nur in geringem Ueberschuss zugefügt werden. Es fällt nach 1/2stündigem Kochen das anfangs grüne schwarzbraune Präcipitat sehr feinkörnig und ist

Alkali und leicht auszuwaschen. Grosser Ueberschuss von Alkali verhindert die Fällung.

Nickeloxydul lässt sich auf gleiche Weise ebenfalls gut bestimmen, wie auch schon Genth erprobt hat. Dagegen fällt Kobaltoxydul sehr schwer und nur nach langem Kochen.

Gelegentlich protestirt der Vf. dagegen, dass ihm eine Methode für Trennung des Kobalts vom Nickel durch Bleisuperoxyd als Urheber zugeschrieben werde.

Die Abscheidung des Kobalts und Nickels aus ihren neutralen Sulfaten, Nitraten oder Chloriden mittelst Ueberschuss von Oxalsäure und Alkohol gelingt zwar vollständig, ist aber selten praktisch anwendbar und misslingt ganz bei Anwesenheit von Alkalisalzen. Dasselbe gilt für die gleiche Abscheidung der Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Quecksilbersalze. Ueberdiess ist das Glühen der Oxalate mit so grossem Verlust verbunden, dass es fast besser erscheint, im Niederschlag die Oxalsäure durch übermangansaures Kali zu bestimmen.

4) Anwendung von Sand und Glas zum Filtriren bei quantitativen Analysen.

Das Trocknen von mit dem Filter zu wägenden Niederschlägen führt bei Anwendung von Papierfiltern mancherlei Unbelstände mit sich. Es hat daher E. R. Taylor mit gutem Erfolg Filter von Glas und Sand angewendet, indem er den Trichterhals mit groben Stücken Glas füllte und darauf Lagen von feinerem Glas oder Sand schichtete. Ein solcher Trichter gestattet das Trocknen bei beliebigen Temperaturen unter der Schmelzhitze des Glases. Auch hat er einen Trichter in Form einer Kugelhöhle construirt, in welchem es möglich ist, das in der Kugelhöhle angesammelte Object nachher in einem beliebigen Gasstrom zu erhitzen.

5) Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Das von Otto beschriebene Salz der dreibasigen Phosphorsäure $(Mn_2NH_4)P + 2H$ findet der Vf. ganz geeignet zur quantitativen Bestimmung des Mangans, denn es ist so gut wie unlöslich in siedendem Wasser, Ammoniak und Ammo-

niaksalzen, und lässt sich wegen seiner krystallinischen Struktur leicht auswaschen und ist an der Luft beständig. Um es jedoch von diesen vortheilhaften Eigenschaften zu erhalten, ist das Innehalten eines bestimmten Verfahrens nothwendig. Man versetzt nämlich die zu fällende Manganoxydullösung mit einem reichlichen Ueberschuss des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, wodurch das fragliche Mangansalz als weisser gallertartiger Niederschlag gefällt wird. Diesen löst man wieder in kochender Salzsäure und setzt Ueberschuss von Ammoniak zu. Der nun fallende Niederschlag wird 10 bis 15 Minuten gekocht, wobei er krystallinisch wird, und 1 Stunde lang nahe dem Siedepunkt erhalten. Dann können die perglänzenden talkähnlichen Blättchen aufs Filter gebracht werden. Sie bleiben beim Auswaschen in der Regel weiss, höchstens erscheinen sie schwach röthlich. Wenn sie aber dunkler roth werden, so ist nicht alles Mangan in das Ammoniakdoppelsalz verwandelt und dann muss man von neuem in Salzsäure auflösen, nochmals phosphorsaures Natron hinzufügen und mit Ammoniak wieder kochend fällen.

Nach vollendetem Auswaschen trocknet und glüht man den Niederschlag und berechnet aus dem Pyrophosphat Mn_2P den Mangan Gehalt.

Ganz analoge Niederschläge geben auch die Salze des Zinks, Nickels, Kobalts und Eisens; alle aber sind mehr oder weniger in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslich und darum für analytische Bestimmung unbrauchbar.

XLII.

Studien über das Kieselfluorkalium.

Von

F. Stolba.

Das Kieselfluorkalium ist seinen meisten physikalischen und chemischen Verhältnissen nach noch sehr wenig erforscht; ich lasse hier meinen früheren Mittheilungen (dies. Journ. 89, 90 u. ff.) einige weitere folgen.

I. Ueber das frischgefällte (gelatinöse) Kieselfluorkalium.

Wassergehalt der Kieselfluorkalium-Gelatine. Das frischgefällte Kieselfluorkalium hält, mag die Fällung in der Kälte oder bei Siedhitze vorgenommen worden sein, auch nach dem vollständigen Abtropfen viel Flüssigkeit zurück. Um die Menge des von dieser gelatinösen Masse zurückgehaltenen Wassers bestimmen zu können, fällte ich grössere Quantitäten Salpeterlösung mit der entsprechenden Menge reiner Kieselfluss-Säure von gleicher Temperatur und wusch den entstandenen Niederschlag in hohen Cylindergläsern durch Decantation mittelst kalten Wassers vollständig aus. Derselbe wurde schliesslich auf in Glastrichtern eingesetzten Filtern gesammelt und hier 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei der Trichter mit einem feucht erhaltenen Papiere bedeckt blieb. Alsdann wurden dem Trichterinhalte Proben theils von oben theils vom Boden zur Analyse entnommen. Zum Behufe der Wasserbestimmung wurden gewogene Mengen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sich das Wasser als Gewichtsverlust ergibt; oder was viel rascher ausführbar ist, es wurde darin das trockene Kieselfluorkalium acidimetrisch durch Titiren mit Normalnatronlauge ermittelt.

So lieferten z. B. 4,43 Grm. Gelatine kalt gefällt und von oben

1,589 Grm. Kieselfluorkalium,
2,841 „ Wasser.

Der Wassergehalt beträgt demnach 64,1 p.C. oder fast $\frac{2}{3}$ des Gewichts der Kieselfluorkalium-Gelatine.

Eine Probe vom Boden ergab 65,2 p.C.

Zahlreiche andere Proben anderer Bereitung, wobei jedoch nur der Zeitpunkt abgewartet wurde, wo während einer Stunde kein weiteres Abtropfen stattfand, ergaben ähnliche Zahlen, z. B. obere Schicht 63,6; mittlere 64,3; unterste 65,5 p.C. Wasser.

Die heissgefällte Kieselfluorkalium-Gelatine bindet bedeutend weniger Wasser, z. B. im Mittel mehrerer nahe stimmender Versuche:

oberste Schicht	45,7	p.C.	Wasser
mittlere	„	46,0	„
unterste	„	46,4	„

Zu Folge dieses bedeutenden Rückhaltes an Flüssigkeit sind grössere Quantitäten Kieselfluorkalium schwierig auszusüssen und noch schwieriger auszutrocknen.

Die Kieselfluorkalium-Gelatine unter dem Mikroskop.

Berzelius giebt an, das frischgefällte Kieselfluorkalium sei amorph und empfiehlt die mikroskopische Untersuchung zur Unterscheidung der entsprechenden Kalium- und Natrium-Verbindung von einander, da die letztere krystallisirt erscheint. In der That scheint die Kieselfluorkalium-Gelatine bei der mikroskopischen Betrachtung amorph zu sein, da sie schwer wahrnehmbar ist. Allein man erkennt sogleich die wahre Beschaffenheit, wenn man entweder zu der Flüssigkeit, worin es suspendirt ist, oder auch zu dem feuchten Niederschlage selbst, etwas starken Weingeist zufügt. Man sieht jetzt sogleich, dass das Kieselfluorkalium aus einem Aggregat sehr kleiner Würfelchen besteht, die bei Gegenwart von Wasser nicht leicht unterschieden werden können.

Selbst aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, erscheint es so krystallisirt. Ebenso deutlich sieht man dieses, wenn man etwas von dem Niederschlage bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eintrocknen lässt, und dann für sich oder mit Petroleum befeuchtet mikroskopisch betrachtet.

II. Löslichkeit in Salzlösungen.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in Salzlösungen bietet manches Interesse. Im Allgemeinen hängt dieselbe von der Natur des Salzes, der Concentration der Lösung und der Temperatur ab. Besonders beachtenswerth ist das Verhalten gegen die Lösungen der Kalisalze. In solchen ist es nach den vorliegenden Versuchen bei einer gewissen Concentration schwerer löslich als in Wasser bis fast unlöslich, und steigt die Schwerlöslichkeit mit der Concentration der Lösung und fällt mit der Temperaturzunahme. Von solchen Lösungen

kann angenommen werden, dass sie das Kieselfluorkalium als solches aufgelöst enthalten. In Salzlösungen, die ein anderes Metall zur Grundlage haben, ist es hingegen meist leichter löslich als im Wasser, z. B. in den Lösungen der Ammonsalze, und ist hier anzunehmen, dass eine chemische Zersetzung des aufgenommenen Theils stattgefunden hatte.

Ehe einige einschlägige Resultate zur Begründung des hier Gesagten vorgeführt werden, ist es erforderlich, anzugeben, auf welche Weise die Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in den betreffenden Salzlösungen ermittelt wurde.

Dieselbe kann am einfachsten bei den neutral reagirenden Kalisalzen bestimmt werden. Man lässt zu diesem Behufe die vorliegende Salzlösung auf eine genügende Menge Kieselfluorkalium unter öfterem Schütteln durch längere Zeit bei constanter Temperatur einwirken, oder man kocht die Salzlösung mit demselben, lässt dieselbe erkalten, wobei man unter öfterem Schütteln bei constanter Temperatur längere Zeit einwirken lässt und verwendet Proben des Filtrats zu den Bestimmungen.

In einem besonderen Theile ermittelt man auf dem Wege der Analyse den Salzgehalt der Lösung, und an einer anderen ansehnlichen Menge des Filtrats das gelöste Kieselfluorkalium durch vorsichtiges Titriren mittelst Normallauge oder bei recht genauen Bestimmungen mittelst titrirten Kalkwassers *).

Diese Methode ist natürlich nur für neutral reagirende Kalisalzlösungen anwendbar.

Zur Erlangung genauer Resultate sind namentlich bei concentrirteren Lösungen möglichst grosse Quantitäten zu diesen Bestimmungen zu verwenden und ist auch die Menge des gelösten Kieselfluorkaliums möglichst genau zu bestimmen, wie sich leicht ergibt.

Folgende Zahlenangaben bezüglich des schwefelsauren Kali, Salpeters und Chlorkaliums mögen hier Platz finden.

*) Zu vergleichen: Ueber das Kieselfluorrubidium von Franz Stolba. *Diea. Journ.* 100, 65.

1 Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:

<i>Schwefelsaures Kali</i> von 9,92 p.C.		Temperatur	17° C.	24066 Theile
in Lösung	" 9,92 "	"	18° C.	23043 "
	" 5,0 "	"	17° C.	19530 "
	" 6,0 "	"	18° C.	17858 "
	" 1,0 "	"	17° C.	10721 "
<i>Salpetersaures Kali</i> von 18,4 p.C.		Temperatur	15° C.	125000 Theile
in Lösung	" 8,7 "	"	15° C.	43478 "
	" 8,8 "	"	100° C.	1735 "
	" 4,3 "	"	15° C.	35714 "
	" 1,0 "	"	15° C.	10203 "
<i>Chlorkalium</i> von 25 p.C.		Temperatur	17° C.	40070 Theile
in Lösung	" 18,4 "	"	17° C.	38352 "
	" 13,4 "	"	14° C.	41254 "
	" 6,7 "	"	12° C.	24032 "
	" 0,65 "	"	17° C.	1200 "
	" 0,45 "	"	18° C.	1095 "
Wasser	"	"	17,5° C.	833 "

Zu den Löslichkeitsbestimmungen für saure Kalisalze und Salze anderer Metalle (mit Ausnahme der Natronsalze, worauf ich in einer anderen Abhandlung zurückkommen werde), wurden gewogene Mengen reinen und getrockneten Kieselfluorkaliums von 0,5—1,5 Grm. in wohlverschliessbaren Glasflaschen mit gewogenen Quantitäten der betreffenden Salzlösungen von bestimmtem Gehalte (etwa 100—300 C.C.) unter öfterem Schütteln an einem Orte von gleichmässiger Temperatur 24 Stunden oder auch länger behandelt, wobei auch getrachtet wurde, dass immer ein ansehnlicher Theil des angewandten Kieselfluorkaliums ungelöst blieb, wozu eventuell gewogene Mengen Kieselfluorkaliums zugefügt wurden.

Die gesättigte Lösung wird schliesslich von dem ungelösten Bodensatz möglichst vollständig abgegossen und durch trockene Filter filtrirt.

Nach dem vollständigen Abtropfen des Filters wird dieses mit wässriger gesättigter Kieselfluorkalium-Lösung ausgesüsst, und man bringt auch in die Glasflasche etwa 30 C.C. derselben, schüttelt um und giesst gleich nach dem Absetzen des Niederschlags aufs Filter. Diese ganze Behandlung wird noch etwa zweimal wiederholt.

Sind in dieser Art alle fremden Salze entfernt worden, so bringt man das vollständig abgetropfte Filter in die Flasche, giebt etwa 100 C.C. kochendheisses Wasser zu und etwas Lakmustinctur und bestimmt durch titrirte Lauge die Quantität des ungelöst gebliebenen Kieselfluorkaliums.

Für die übrigens unbedeutende Menge der von diesem Rückstande und dem Filter zurückgehaltenen Lösung wurde auf Grund eigener Versuche eine Correction angebracht.

Aus der Differenz des zur Löslichkeitsbestimmung verwendeten Kieselfluorkaliums und des ungelösten Rückstandes ergibt sich die Menge der aufgenommenen Verbindung und lässt sich nunmehr die Löslichkeit aus den vorliegenden Daten leicht berechnen.

Man könnte dieser bequemen Methode den Einwurf machen, dass sie Fehlerquellen einschliesse, indem durch das Zusammenkommen der gesättigten wässerigen Kieselfluorkalium-Lösung mit dem in der Flasche und dem Filter zurückgebliebenen Rest der Salzlösung die Möglichkeit eintritt, dass entweder aus der gesättigten wässerigen Lösung Kieselfluorkalium ausgeschieden wird oder dass diese Mischung noch etwas Kieselfluorkalium lösen könne.

Diess ist auch richtig, allein diese Fehlerquellen sind, wie einschlägige Versuche gelehrt haben, gering, wegen des günstigen Verhältnisses der hier in Betracht kommenden Quantitäten und weil bei der Schnelligkeit, mit welcher operirt werden kann, die Einwirkung nur sehr kurze Zeit dauert.

Auf diese Art wurde z. B. beim *Salmiak* folgendes Ergebniss erhalten:

1 Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:

<i>Salmiak</i> in Lösung von	26,3 p.C.	Temperatur	17° C.	358 Theile
" " " "	15,0 " "	" "	15° C.	306 "
" " " "	10,0 " "	" "	15° C.	339 "
" " " "	5,0 " "	" "	15° C.	436 "

Der Rückstand wurde deutlich krystallinisch befunden.

III. Löslichkeit in Säuren.

Das Kieselfluorkalium wird von manchen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig zersetzt, wie die Bil-

dung von Kieselfluornebeln nachweist, z. B. von der concentrirten Schwefelsäure, selbst wenn dieselben mit dem Drittel ihres Gewichts Wasser verdünnt worden.

Andere Säuren wirken nicht so auffallend, allein sie lösen meist doch leichter als Wasser, wohl unter theilweiser oder gänzlicher Zersetzung des aufgenommenen Antheils. Hierfür spricht auch der Umstand, dass aus solchen Lösungen durch das doppelte Volum hochgrädigen Weingeists nur ein oft kleiner Theil des aufgenommenen Kieselfluorkaliums ausgeschieden wird. Diess ist bei quantitativen Bestimmungen des Kalis durch Fällung mit Kieselfluss-Säure zu beachten, indem es nothwendig erscheint grössere Mengen überschüssiger Säuren, etwa durch Verdampfen, wenn sie flüchtig sind, oder auf eine andere passende Art zu beseitigen.

Wo mit den Säuren keine sichtbaren Zersetzungsproducte entstehen, kann die Löslichkeit nach der vorher beschriebenen Art bestimmt werden.

Auf diese Weise lieferten z. B. Versuche mit Salzsäure folgendes Ergebniss:

1 Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:

Salzsäure von 26,5 p.C.	Temperatur 14° C.	337 Theile
" " 25,7 "	" 15° C.	307 "
" " 14,1 "	" 14° C.	340 "
" " 13,6 "	" 15° C.	303 "
" " 9,6 "	" 14° C.	327 "
" " 9,2 "	" 15° C.	313 "
" " 2,7 "	" 14° C.	376 "
" " 2,4 "	" 15° C.	319 "
" " 1,8 "	" 14° C.	409 "

IV. Versuche über die Rückbildung des durch Aetzkalkalien zersetzten Kieselfluorkaliums.

Wenn man Kieselfluorkalium durch eine genügende Menge von Kali- oder Natron-Lauge in der Wärme zersetzt, so entstehen bekanntlich die dieser Gleichung entstehenden Producte:



wo R Kalium und Natrium bedeuten kann.

Es war mir von Interesse zu erfahren, ob sich die ent-

standenen Producte durch Zusatz von Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, dann von Alkohol wieder vollständig zu Kieselfluorkalium umsetzen lassen. Im günstigen Falle hätte dieses Verhalten für die quantitative Bestimmung des Fluors verwertbar werden können.

Die Versuche wurden so angestellt. Unbestimmte Mengen Kieselfluorkalium wurden mit einer genügenden Menge kochendheissen Wassers in einem Becherglase übergossen und unter stetem Rühren mittelst eines Glasstabes so lange Normal-Kalilauge zugefügt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirte und so verblieb, wie die zugesetzte Lakmustinctur erkennen liess.

Aus den verbrauchten C.C. der Normallauge ist die vorhandene Menge des Kieselfluorkaliums leicht zu berechnen.

Zu der erhaltenen heissen oder erkalteten Flüssigkeit wurde eine genügende Menge Säure zugesetzt, erforderlichen Falls durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und dann das gleiche Volum hochgradigen Weingeistes zugefügt.

Nach dem vollständigen Absetzen wurde der gebildete Niederschlag mit Weingeist ausgesüsst und mit demselben Normalalkali gemessen; wäre alles Kieselfluorkalium zurückgebildet worden, so hätte dieselbe Menge Normallauge verbraucht werden müssen.

Die angestellten zahlreichen Versuche ergaben dieses.

Schwefelsäure, Essig-, Salz- und Salpetersäure in correspondirenden und genügenden Mengen zugesetzt sind gleich wirksam.

Man erhält bessere Resultate, wenn man der noch heissen Flüssigkeit die Säure zusetzt, als wenn man vorher erkalten lässt, in letzterer Art etwa 80 p.C., in ersterer bis 88 p.C. der ursprünglichen Menge des Kieselfluorkaliums.

Besonders günstig wirkt ein Zusatz neutraler Kalisalze wie von essigsaurem und salpetersaurem Kali und längere (12stündige) Einwirkung. In dieser Art wurden bis 94 p.C. zurückgehalten.

Hierbei ist es jedoch wesentlich die concentrirte Lösung des betreffenden Kalisalzes erst nach dem Zusatze der Säure zuzusetzen, worauf man Weingeist zufügt, denn sonst scheiden

sich Flocken von Kieselerde aus, auf welche die in Freiheit gesetzte schwache Flusssäure nur schwach einwirkt und man erhält besonders ungünstige Resultate, z. B. nur 54 p.C. zurück.

Weitere fortgesetzte Versuche müssen lehren, ob es denn doch nicht möglich sei, eine vollständige Rückbildung zu bewirken.

Diese beruht jedenfalls auf dem Umstande, dass das vorhandene Fluorkalium durch die zugesetzte Säure zersetzt wird, so dass Flusssäure oder Fluorwasserstoff-Fluorkalium oder auch ein Gemenge beider entsteht, Zersetzungsproducte, welche auf die vorhandene Kieselerde einwirken und zur Bildung von Kieselfluorkalium Veranlassung geben.

Das beschriebene Verhalten dürfte bei der Verarbeitung mancher Silicate die Möglichkeit bieten, den grössten Theil der in Säuren gelösten Kieselerde auf eine, für specielle Zwecke erwünschte Art durch Zusatz von Fluorkalium auscheiden zu können.

Weingeistzusatz würde in diesem Falle bei der Schwerlöslichkeit des Kieselfluorkaliums nicht nothwendig sein.

V. Verhalten beim Erhitzen mit Salmiak.

Mit dem doppelten bis gleichen Gewicht Salmiak erhitzt, wird das Kieselfluorkalium sehr leicht zerlegt, es entsteht Chlorkalium als Rückstand und Kieselfluorammonium, welches nebst dem überschüssigen Salmiak entweicht.

Bezüglich des letzteren muss bemerkt werden, dass zu den Versuchen ein möglichst reines, käufliches sublimirtes Product genommen wurde, welches in einer neuen Achatreischale zu einem feinen Pulver zerrieben worden war. Die entsprechende Menge dieses Salmiakpulvers wurde mit dem ebenfalls feinzerriebenen genau gewogenem und reinem Kieselfluorkalium mit möglichster Vermeidung jeglichen Verlustes in einem *blanken* tarirten Platintiegel vermengt, der Platintiegel mit seinem Deckel bedeckt und mittelst einer einfachen Spirituslampe erhitzt. Die Temperatur wurde nach Verflüchtigung der Ammonsalze nur bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens gesteigert, um die Verflüchtigung des Chlorkaliums möglichst zu vermeiden.

Das rückständige Chlorkalium ward gewogen und die Ausbeute mit der Theorie verglichen. Setzt man $\text{Si} = 14$; $\text{K} = 39,12$; $\text{Fl} = 19$, so berechnet sich die dem Kieselfluorkalium entsprechende Menge Chlorkalium durch Multiplication mit dem Factor $= 0,67726$. Die angestellten Versuche ergaben mit *einigen* Salmiakproben genau die der Theorie entsprechende Ausbeute, z. B.:

genommen	0,496	Grm. Kieselfluorkalium und 0,8 Grm.
		Salmiak,
erhalten	0,3355	„ Chlorkalium,
anstatt	0,3358	„ „ Theorie.

Mit *anderen* Salmiakproben erhielt ich ein Mehrgewicht von einigen Milligrammen, z. B.:

genommen	0,5675	Grm. Kieselfluorkalium und 1 Grm.
		Salmiak,
erhalten	0,3895	„ Chlorkalium,
anstatt	0,3843	„ „ Theorie; Differenz
		0,0052 Grm.

oder:

genommen	1,0575	Grm. Kieselfluorkalium und 1 Grm.
		Salmiak,
erhalten	0,7195	„ Chlorkalium,
anstatt	0,7162	„ „ Theorie; Differenz
		0,0033 Grm.

In diesen Fällen hatte der Rückstand eine *röthliche* Farbe, und *löste* sich in Wasser *nicht völlig klar* auf. Die Untersuchung des Unlöslichen ergab, dass es neben Eisenoxyd Spuren von Kohle und Kieselerde enthielt.

Das Eisenoxyd stammt aus dem Salmiak, in welchem ein Eisengehalt selten fehlt. Dass dieser dem entweichenden Salmiak-Dampfe nicht folgt, dürfte darin begründet sein, dass zunächst Kieselfluoreisen, welches nicht flüchtig ist, entsteht. Dieses zerfällt bei weiterem Erhitzen in Fluoreisen, und dieses schliesslich durch Einwirkung der Flammengase in Eisenoxyd, von dem schon wenige Milligramme hinreichen, das rückständige farblose Chlorkalium deutlich röthlich zu färben.

Auch die vorhandenen Spuren von Kieselerde dürften ein Zersetzungsproduct sein, entstanden durch Einwirkung

der Flammengase auf Kieselfluorammonium. Aus dem hier Angeführten folgt, dass man bei etwaigen quantitativen Bestimmungen des Kieselfluorkaliums als Chlorkalium durch Wägung des Rückstandes, nie eine Untersuchung desselben durch Auflösen in Wasser und Prüfung der Lösung auf ihre Klarheit zu unterlassen habe.

Weiset die erhaltene Lösung das Vorhandensein fremder Stoffe nach, so kann übrigens auf dem Wege der Maassanalyse die Menge des gebildeten Chlorkaliums völlig *genau* ermittelt werden, indem man einige Tropfen chromsauren Kalis als Indicator zufügt und mit Zehntel Silberlösung ausmisst.

In dieser Art lieferten z. B.

0,496 Grm. Kieselfluorkalium,

0,336 „ Chlorkalium, anstatt

0,3358 „ „ Theorie.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass man beim Erhitzen des Tiegels, denselben einer nur allmählich gesteigerten Temperatur auszusetzen habe, denn erhitzt man sogleich rasch und heftig, so sind kleine Verluste an Chlorkalium kaum zu vermeiden.

Um den Einfluss dieses fehlerhaften Verfahrens kennen zu lernen, wurde eine Quantität von 0,994 Grm. Kieselfluorkalium mit 1,6 Grm. reinen Salmiaks rasch und stark erhitzt; es verblieb im Rückstande 0,670 Grm. reinen im Wasser klar löslichen Chlorkaliums, welches mit Zehntel-Silberlösung gemessen, dieselbe Zahl ergab.

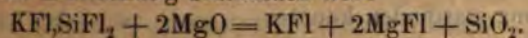
Der Theorie zu Folge sollten 0,6744 Grm. Chlorkalium zurückbleiben, also sind 0,0044 Grm. Chlorkalium mechanisch fortgerissen worden.

VI. Verhalten beim Kochen mit Magnesia.

Wenn ein Gemenge von Kieselfluorkalium, Magnesia und Wasser (dem man einige Tropfen Lakmustinctur zugesetzt hat), erhitzt wird, so findet namentlich beim Kochen eine kräftige Einwirkung statt, deren Erfolg von dem relativen Verhältnisse der auf einander wirkenden Substanzen abhängt.

Dem bekannten Verhalten des stark sauer reagirenden Kieselfluorkaliums gegen die Aetzalkalien gemäss, sollte man

erwarten, dass auch in diesem Falle ein analoger chemischer Process stattfindet, und dass demnach zwischen der Magnesia und dem Kieselfluorkalium die der folgenden Gleichung entsprechende Einwirkung stattfinden wird



Auch steht zu erwarten, dass bei Anwesenheit von überschüssiger Magnesia das gebildete Fluorkalium auf dieselbe einwirken dürfte, so dass alsdann auch Kali unter den Zersetzungsproducten auftreten würde.

Wendet man bei genügendem Wasserzusatz gewogene Mengen der beiden Verbindungen an, und erhitzt bei Zusatz von etwas Lakmustinctur zum Kochen, so kann man die stattfindende Einwirkung in folgender Art verfolgen.

Bleibt die Reaction auch bei anhaltendem Sieden sauer, so ist Kieselfluorkalium unzersetzt geblieben, und kann die Quantität desselben in dem heissen Filtrate und nach gehörigem Ausstossen des ungelösten Rückstandes mit kochend-heissem Wasser, acidimetrisch leicht ermittelt werden.

Ist die Reaction neutral, so enthält die Flüssigkeit Fluorkalium. Alkalische Reaction deutet auf die Anwesenheit von Magnesia oder Kali, deren Menge leicht alkalimetrisch bestimmt werden kann, wenn man nur weiss, welcher von den beiden Körpern zugegen ist. Auch hier wendet man zu diesen Bestimmungen das Filtrat an.

Bezüglich der in Folgendem mitzutheilenden Versuche wäre noch Folgendes anzugeben.

Die Versuche wurden in geräumigen Glaskolben angestellt. Das Kieselfluorkalium stellte ein feines Pulver dar, die Magnesia war durch Glühen von reiner käuflichen Magnesia carbonica bereitet worden und war selbe demnach sehr locker.

Versuch 1. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,

„ 0,182 Grm. Magnesia,

„ 50 C.C. Wasser.

Das Gemisch zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, blieb sauer reagirend, auch nachdem es noch einige Stunden in der Kälte gestanden hatte. Dann wurde zum Kochen erhitzt und das Filtrat mit Normal-

lauge titrirt, die Bestimmung ergab, dass noch 6,6 p.C. Kieselfluorkalium unzersetzt geblieben waren, obgleich man vermuthen sollte, dass bei dem angewandten Verhältnisse von 1 Aeq. Kieselfluorkalium zu 2 Aeq. Magnesia eine vollständige Zersetzung stattfinden könnte.

Man muss daraus schliessen, dass entweder ein Theil Magnesia von den gebildeten unlöslichen Producten mechanisch eingehüllt werde oder auch in chemische Verbindung trete.

Versuch 2. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium, Verhältniss 1 : 3 Aeq.

„ 0,372 Grm. Magnesia,

„ 50 C.C. Wasser.

Das Gemisch zum Kochen erhitzt, reagirte schon in 3 Minuten bleibend alkalisch, das Filtrat enthielt 2,8 p.C. Kali, nachdem noch 10 Minuten lang gekocht worden war.

Versuch 3. Alles wie bei No. 2; nur wurde das Kochen 2 Stunden lang unterhalten, das Filtrat enthielt 6,4 p.C. Kali.

Versuch 4. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,

„ 0,363 Grm. Magnesia,

„ 50 C.C. Wasser.

Verhältniss 1 : 4 Aeq.

Das Gemisch 10 Minuten lang gekocht, ergab im Filtrate 3,7 p.C. Kali.

Versuch 5. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,

„ 1,090 Grm. Magnesia,

„ 100 C.C. Wasser.

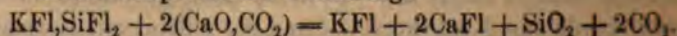
Verhältniss 1 : 12 Aeq.

Das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht, enthielt im Filtrate 9,1 p.C. Kali.

VII. Verhalten beim Kochen mit kohlensaurer Kalkerde.

Wird ein Gemenge von Kieselfluorkalium und kohlensaurer Kalkerde mit einer hinreichenden Menge Wassers zum Kochen erhitzt, so weiset schon die lebhafte Entwicklung von Kohlensäure auf die kräftige Einwirkung der Stoffe auf einander hin.

Diese entspricht der Gleichung:



Bei Anwesenheit von überschüssiger kohlensaurer Kalk-
le findet zwischen dieser und dem entstandenen Fluorkalium
se theilweise Einwirkung statt, in Folge welcher kohlen-
ares Kali auftritt, welches man alsdann im Filtrate leicht
schweisen und selbst quantitativ bestimmen kann.

Eine vollständige Umwandlung des Fluorkaliums zu
ohlensaurem Kali ist desswegen nicht möglich, weil umge-
ehrt das kohlensaure Kali wieder auf Fluorkalium beim
ochen zersetzend einwirkt, es hängt demnach die Menge
esselben von der Verdünnung und dem relativen Verhält-
isse der einwirkenden Substanzen ab, und findet endlich ein
leichgewichtszustand statt.

Der Vorgang bei der Einwirkung kann in der bei der
Magnesia beschriebenen Weise verfolgt werden, das Nähere
ergibt sich aus den folgenden Versuchen. Bezüglich des
angewandten kohlensauren Kalks ist zu bemerken, dass wo
nichts Besonderes angegeben ist, darunter ein künstlich be-
reitetes reines Product zu verstehen sei; nur in besonderen
anzugebenden Fällen wandte ich einen reinen natürlichen
kohlensauren Kalk an, und zwar eine Probe von sogenannter
Bergmilch von Boskowie in Mähren, wo selbe massenhaft vor-
kommt.

Versuch 1. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
" 0,5 " kohlensaure Kalkerde,
" 50 C.C. Wasser.

Verhältniss der Aequivalente $1 : 2\frac{1}{10}$.

Wurde 1 Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers
im Sieden erhalten, die Reaction blieb neutral. Ein einziger
Tropfen Normalalkali färbte das mit Lakmustinctur versetzte
Filtrat blau, also enthielt dasselbe nur Fluorkalium, und
zwischen demnach gleiche Gewichtstheile der beiden Stoffe eben
aus, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken.

Bei dem Verhältnisse von $1 : 2$ Aequivalenten würde dem-
nach wie bei der Magnesia ein Theil des Kieselfluorkaliums
unzersetzt bleiben.

Versuch 2. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
" 1,0 " kohlensaure Kalkerde,
" 50 C.C. Wasser.

Zum Kochen erhitzt, reagirte das Gemisch schon in 4 Minuten bleibend alkalisch, es wurde noch 10 Minuten lang gekocht und das Filtrat untersucht, es enthielt 20,9 p.C. kohlensaures Kali (vom Gewichte des Kieselfluorkaliums).

Bei einer vollständigen Umsetzung hätten 62,77 p.C. erhalten werden müssen.

Versuch 3. Alles wie in 2, nur wurde das Kochen $\frac{1}{2}$ Stunde lang unterhalten.

Das Filtrat enthielt 26,8 p.C. kohlensaures Kali.

In den beiden letzten Fällen ist das Verhältniss der Aequivalente des genommenen Kieselfluorkaliums und kohlensauren Kalks das von $1 : 4\frac{1}{10}$.

Versuch 4. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,

„ 5,0 „ Bergmilch,
„ 100 C.C. Wasser.

Das Gemisch unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang gekocht und nach 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, das kalt filtrirte Filtrat enthielt 50,5 p.C. kohlensaures Kali. Verhältniss der Aequivalente $1 : 21$.

Versuch 5. Alles wie bei Versuch 4, nur wurde bloss 15 Minuten gekocht und heiss filtrirt, das Filtrat enthielt 53,6 p.C. kohlensaures Kali.

Wie diese beiden letzten Versuche ergeben, ist bei diesem Verhältnisse der beiden Materialien ein sehr bedeutender Antheil von kohlensaurem Kali gebildet worden.

XLIII.

Ueber das Kieselfluorcäsium.

Von

Karl Preis,

Chemiker in Prag.

Aufgefordert von dem Assistenten Herrn Stolba, der bekanntlich selbst die Kieselfluorverbindungen zum Gegenstande eines langjährigen Studiums erwählt hat, unternahm ich, ein Glied dieser Gruppe, das Kieselfluorcäsium, näher zu

untersuchen und
dem kurz mit.

Bereitung:

zuerst diente

und rubidumfrei

Kupfer in die er

wurde; schon

zum Verme

fallende Abnah

über derjenig

Alkalimetalle

1000 C. getr

wurde durch

Abnahme

der siede

der Ok

der sel

zwei Kry

last

trete

bles

ein

von

so bei Vergle

Salz zu Gebote

das Löslichk

Temperaturen fest

des Salzes in

eile die dabei erzielten Resultate in fol-

s Ausgangspunkt bei der Bereitung des
ollkommen reines, also besonders kalium-
es Chloräcium, welches mittelst Kieselfluor-
Isprechende Kieselfluorverbindung überführt
seim Auswaschen des entstandenen anfangs
aber krystallinisch gewordenen Niederschlags
werden der Kupferreaction fiel durch auf-
e desselben die bedeutende Löslichkeit gegen-
n der Kieselfluorverbindungen der anderen
auf. — Das so erhaltene Product wurde bei
knet, benutzt; die Abwesenheit von Wasser
Erhitzen in einem vollständig ausgetrockneten
dargesthan.

lisation. Mit Weingeist ausgefällt, ist der Nie-
feinkrystallinisch, dass selbst das Mikroskop
ausgebildeten Krystalle nachweisen kann. Aus
ndheiss gesättigten Lösung erhält man aber glän-
aeder, welche zuweilen mit dem Hexaëder, letzteres
zurücktretend, combinirt sind; der ganze Typus
talle erinnert ungemein an die Alaunkrystalle mit
entüberliegenden besonders ausgebildeten Flächen.
eine Lösung des Salzes freiwillig verdunsten, so
der Oktaëder zurück und man findet an ihrer Stelle
Dichte. Die Bestimmung der Dichte geschah mittelst
gesättigten Wasser von 17° C. und ergab 3,3756
abgestumpften Ecken.

Bestimmung der Dichte geschah mittelst
Lösung bei 17° C. und ergab 3,3756
1). Bemerkenswerth ist hier der Um-
des Kieselfluoräciums und Kiesel-
differiren, welches Verhältniss wir
der betreffenden Kalium- und Na-
wahrnehmen.

Da mir nur eine relativ geringe Menge des
zustand, musste ich mich darauf beschränken,
Verhältniss bei einer der gewöhnlichen
14,5901 Grm. einer durch Auf-
warmem Wasser und Abkühlen unter

Schütteln erhaltenen gesättigten Lösung bei 17° C. hinterliessen bei vorsichtigem Verdampfen in einer Platinschale 0,0871 Grm. festen Rückstandes. Folglich erfordert 1 Th. Kieselfluoräcium bei 17° C. 166 Th. Wasser zur Lösung.

Die Löslichkeit in heissem Wasser ist bedeutend grösser, konnte aber aus schon erwähntem Grunde nicht genauer ermittelt werden.

In starkem Weingeist ist die Verbindung unlöslich.

Verhalten gegen Salmiak. Mit Salmiak erhitzt, erfolgt die Umwandlung in Chloräcium vollständig.

0,1171 Grm. Kieselfluoräcium gaben dabei 0,0965 Grm. Chloräcium, während der Theorie gemäss 0,0963 Grm. resultiren sollten. Das Resultat stellte sich anfangs noch höher; nachdem aber die schwach geglühte Masse mit Wasser behandelt wurde, zeigte sich ein röthlicher, unlöslicher Rückstand, der in diesem speciellen Falle 0,0012 Grm. wog und erst nach Berücksichtigung dieses Körpers gelangte man zu obiger Zahl.

Der unlösliche Theil rührt, wenigstens in Betracht der färbenden Substanz von dem mit Eisen verunreinigten Salmiak her, obzwar, wie Stolba auch bei der ähnlichen Zersetzung des Kieselfluorkaliums nachgewiesen hat, Kieselerde nebenbei nicht fehlt.

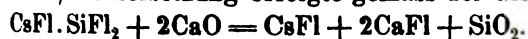
Acidimetrische Bestimmung. Die acidimetrische Bestimmung wurde mit Kalkwasser von einem mittelst Kieselfluornatrium zu stellenden Titer ausgeführt und ergab ganz befriedigende Resultate. Als Beleg hierfür mögen einige Zahlen folgen.

Factor auf Normallösung des angewendeten Kalkwassers = 0,04926.

0,1045 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst und auf 250 C.C. verdünnt.

Angewendete Menge der Lösung in C.C.	Verbr. Kalkwasser in C.C.	Erhalten	Berechnet
5	0,4	0,00201	0,00209
10	0,82	0,00413	0,00418
15	1,22	0,00615	0,00627
20	1,62	0,00836	0,00817
50	4,05	0,0209	0,0204

Das Aequivalent wurde bei diesen Berechnungen = 85,36 genommen; die Zersetzung erfolgte gemäss der Gleichung:



Da hiermit die wichtigsten Eigenschaften der Kieselfluorverbindungen der Alkalimetalle ermittelt sind, dürfte es nicht uninteressant sein, zum Schlusse die erhaltenen Resultate in Form einer kleinen tabellarischen Uebersicht zusammenzufassen.

Zahl	Krystallsystem	Dichte	Dichte der gesättigten Lösung	1 Theil Salz braucht zur Lösung	
				Wasser von + 0 C.	siedendes Wasser
SiFl ₄	tesseral	2,6655—2,6619	1,0006 bei 17,5°C.	833,1 bei 17,5°	104,8
SiFl ₄	hexagonal	2,7547	1,0068 „ 17,5°C.	153,3 „ 17,5°	40,66
SiFl ₄	tesseral	3,3421—3,3445	1,0013 „ 20°C.	614—625 „ 20°	73,8
SiFl ₄	tesseral	3,3756	1,00598 „ 17°C.	166,5 „ 17°	unbestimmt

Prag, den 6. April 1868.

XLIV.

Ueber eine Vereinfachung des von Herrn W. Wernicke erfundenen Verfahrens der Vergoldung des Glases.

Von

Prof. Boettger.

Das von Herrn Wernicke in Poggendorff's Annalen der Physik 133, 183 veröffentlichte neue Verfahren der Vergoldung des Glases giebt bei genauer Befolgung der von dem Erfinder vorgeschriebenen Manipulationen die allerbefriedigendsten Resultate, nur dürfte dasselbe für in chemischen Arbeiten weniger Geübte, desgleichen für Physiker, z. B. zur Anfertigung von Sonnengläsern oder von Gläsern zu anderen optischen und industriellen Verwendungen immerhin noch etwas zu complicirt sein, da insbesondere die Anfertigung der dabei benötigten Reductionsflüssigkeit etwas umständlich und nicht Jedermanns Sache sein dürfte. Ich habe mich daher bemüht, dieses interessante Verfahren so zu vereinfachen, dass dasselbe von Jedermann jetzt leicht wird in

Ausführung zu bringen sein, zumal da sämtliche dazu erforderlichen Ingredienzen als *Handelsartikel* leicht zu beziehen sind. Nach mehrfach angestellten Versuchen ist mir diese Vereinfachung aufs Vollständigste gelungen. Das von mir befolgte Verfahren unterscheidet sich auch noch darin wesentlich von dem des Erfinders, dass man die Vergoldung des Glases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur innerhalb *weniger Minuten*, nämlich nach erfolgtem Mischen der betreffenden Flüssigkeiten, *schon innerhalb 5 Minuten*, im schönsten Glanze eintreten sieht.

Die Concentration der Goldsolution habe ich unverändert, wie sie Wernicke angiebt, beibehalten, nämlich 1 Grm. Feingold durch Auflösen in Königswasser in *möglichst säure-freies* Goldchlorid verwandelt und dieses sodann in 120 C.C. destillirten Wassers gelöst. Die Aetznatronflüssigkeit stelle ich dar, indem ich 6 Grm. Aetznatron (Natronhydrat) in 100 C.C. Wasser löse; und endlich die Reductionsflüssigkeit durch Auflösen von 2 Grm. gewöhnlichem Stärkezucker in 24 C.C. destillirten Wassers, 24 C.C. 80procentigem Alkohol und 24 C.C. käuflichen Aldehyds von 0,870 spec. Gew. Gut ist es, diese Reductionsflüssigkeit nur für *einen Tag* in Vor-rath zu halten, da sie in ihrer Wirksamkeit bei längerem Aufbewahren etwas einbüsst.

Will man nun ein doppelwandiges oder irgend ein anderes gewöhnliches Hohlglas, eine Glaskugel, ein Cylinder-glas u. dergl. mit einer spiegelglänzenden Goldschicht bekleiden, so braucht man den inneren Raum dieser Gläser nur etwa bis zur Hälfte mit der zur Vergoldung dienenden Gesamtflüssigkeit anzufüllen, und dann die betreffenden Gläser während 5 Minuten anhaltend so zu bewegen, dass die Flüssigkeit die Innenwände derselben genau bespült. Zu dem Ende schüttet man *von der Chlorgoldsolution 4 Raumtheile* in ein *besonderes Mischglas*, setzt derselben 1 Raumtheil Aetznatronlösung und hierauf $\frac{1}{16}$ Raumtheil von der Reductionsflüssigkeit zu, schüttet behende das ganze Flüssigkeitsquantum in das zu vergoldende wohlgereinigte Hohlglas, und sorgt dafür, dass durch Hin- und Herbewegen des Glases die Flüssigkeit alle Wandungen gehörig benetzt. Hat man es mit einem

nglase zu thun, welches auf der einen Seite mit einer spie-
nden Goldschicht versehen werden soll, so braucht dasselbe
wagerecht auf das Niveau der eben erwähnten Gesamt-
mächtigkeit gelegt und nicht tiefer als bis zur jedesmaligen
Mächtigkeit des Glases, 5 Minuten lang, eingetaucht zu werden.

Das hier mitgetheilte Verfahren ist nicht nur ein ausser-
ordentlich schnell zum Ziele führendes, sondern, bezüglich des
Aufwandes an Gold, auch in sofern ein sehr ökonomisches zu
nennen, als nur eine verhältnissmässig geringe Menge metal-
lichen Goldes als spiegelnder Beleg auf dem Glase sich fest
setzt, dagegen der grösste Theil in Gestalt lockerer Flocken
nach dem Vergoldungsprocesse in der Flüssigkeit suspendirt
bleibt und dann nur abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet und
schwach gegläht zu werden braucht, um als Feingold wieder
zur Verwendung für Goldchlorid zu dienen. Beabsichtigt
man für gewisse Fälle eine ungewöhnlich starke Vergoldung
des Glases, so lässt sich das hier beschriebene Verfahren mit
einem und demselben vergoldeten Gegenstande, in unmittel-
barer Aufeinanderfolge, so oft wiederholen, als man wünscht*).

*) Herr Prof. Boettger hat die Güte gehabt, mir einige Proben
der Glasvergoldung, welche durch sein Verfahren erzielt worden sind,
zu übersenden, ein innen vergoldetes Reagensglas und eine dünnwandige
Glasröhre. Beide sind von vollendeter Schönheit, in Bezug auf Gleich-
förmigkeit, Glanz und Reinheit der Vergoldung vollkommen gleich der
gewöhnlichen Glasversilberung, wie man sie nach der Liebig'schen
Methode erhält. Im durchfallenden Lichte lässt die Goldschicht die
grüne Farbe weit schöner wahrnehmen, als diess bei Betrachtung von
Glasröhren möglich ist; zugleich zeigt sich dabei die vollkommene
Gleichförmigkeit und gleichförmige Dicke der Goldschicht.

Erdmann.

XLV.

Untersuchungen über die Tantalite.

Von

R. Hermann.

1) Ueber die Krystallform, die specifischen Gewichte und die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite.

Die Krystallform der Tantalite wurde durch v. Nordenskjöld bestimmt. Danach sollen sie trimorph sein und in

Tantalit,

Ixiolith und

Tapiolith

zerfallen.

Die Krystalle des Tantalits und Ixioliths sind rhombisch und die des Tapioliths tetragonal mit den Winkeln des Rutil.

Ausserdem sollen Tantalit und Ixiolith auch durch verschiedenes specifisches Gewicht charakterisirt werden, indem das spec. Gew. des Tantalits 7,8—8,0 und das des Ixioliths 7,0—7,1 betrage.

Die Auffindung von tetragonalem Tantalit oder Tapiolith ist sehr interessant, da sie das Zusammenkrystallisiren von Tapiolith mit Rutil und Zinnstein, wie sie beim Ilmenorutil und dem zinnsteinhaltigen Tantalit von Finbo vorkommen, erklärt. Dagegen dürfte sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Tantalit und Ixiolith weder durch eine verschiedene Krystallform, noch durch constant verschiedenes spec. Gew., noch durch verschiedene stöchiometrische Constitution begründen lassen.

In Betreff der Krystallform von Tantalit und Ixiolith giebt v. Nordenskjöld folgendes an:

Tantalit. Rhombisch, Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = $1 : 0,81700 : 0,6517$. Combinationen: $\infty \bar{P}_1$, P , \bar{P}_2 , \bar{P}_1 , \bar{P}_∞ , $\frac{1}{2} \bar{P}_\infty$, $\frac{3}{2} \bar{P}_\infty$, $\infty \bar{P}_\infty$, $\infty \bar{P}_\infty$.

Ixiolith. Rhombisch. Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = $1 : 0,5508 : 1,2460$. Combinationen: oP , $\infty \bar{P}_\infty$, $\infty \bar{P}_\infty$, P , ∞P , \bar{P}_∞ , $\frac{3}{2} \bar{P}_\infty$, $\frac{1}{2} \bar{P}_\infty$.

Dazu liesse sich aber bemerken, dass die Axen von

Tantalit und Ixiolith zu einander in einem rationalen Verhältnisse stehen. Betrachtet man die Pyramide $\bar{P}_{2/3}$ des Tantalits als Hauptpyramide und die Pyramide P des Ixioliths als $2P$, so erhalten wir folgende Axen-Verhältnisse:

$$\text{Tantalit} = 1 : 0,5446 : 0,6517,$$

$$\text{Ixiolith} = 1 : 0,5508 : 0,6230.$$

Das mittlere Axen-Verhältniss der Tantalite beträgt also: $1 : 0,5477 : 0,6373$.

Die Abweichungen dieser Axen-Verhältnisse untereinander sind demnach nicht grösser, als sie überhaupt bei isomorphen Vertretungen stattfinden. Auch die krystallographische Bezeichnung für die verschiedenen Formen von Tantalit und Ixiolith wird bei der Annahme eines gemeinsamen Axen-Verhältnisses nicht complicirter, als bei der Annahme verschiedener Axenverhältnisse. Bei der Annahme des Axenverhältnisses von $1 : 0,5477 : 0,6373$ erhalten wir folgende Bezeichnungen;

Tantalit.			Ixiolith.		
$\infty \bar{P}_{1/10}$	statt	$\infty \bar{P}_{1/6}$	$2P$	statt	P
$\bar{P}_{2/3}$	"	P	$\frac{1}{2} \bar{P} \infty$	"	$\bar{P} \infty$
P	"	$\bar{P}_{1/3}$	$\frac{2}{3} \bar{P} \infty$	"	$\frac{3}{2} \bar{P} \infty$
$\bar{P}_{3/4}$	"	$\bar{P}_{1/2}$	$\frac{1}{3} \bar{P} \infty$	"	$\frac{1}{3} \bar{P} \infty$
$\bar{P} \infty$	bleibt	$\bar{P} \infty$	∞P	bleibt	∞P
$\frac{1}{6} \bar{P} \infty$	"	$\frac{1}{6} \bar{P} \infty$			
$\frac{2}{3} \bar{P} \infty$	"	$\frac{2}{3} \bar{P} \infty$			

Ebensowenig wie durch die Krystallform lassen sich Tantalit und Ixiolith durch verschiedenes specifisches Gewicht oder durch verschiedene stöchiometrische Constitution charakterisiren. Das spec. Gew. der Tantalite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 7,0 und 8,0 in den verschiedensten Verhältnissen und werden diese Schwankungen durch isomorphe Vertretung von Substanzen mit verschiedenen spec. Gew. bedingt. Man kann also die Zahlen 7,0 und 8,0 nicht als charakteristisch für zwei verschiedene Species betrachten.

Bei den Tantaliten wurden nämlich folgende spec. Gew. beobachtet:

Tantalit, Chanteloup 7,02 Jenzsch,
" Kimito 7,11 Wornum,

Tantalit, Tammela	7,19	Jacobson,
" "	7,26	Nordenskjöld,
" Kimito	7,27	Weber,
" Tammela	7,41	"
" Chanteloup	7,53	Chandler,
" "	7,64	Damour,
" "	7,70	Jenzsch,
" Kimito	7,85	Nordenskjöld,
" "	7,93	Berzelius.

Auch die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite sind zwischen den Zahlen 1 : 4,0 und 1 : 5,0 in den verschiedensten Verhältnissen schwankend, so lange man annimmt, dass die darin enthaltenen metallischen Säuren bloß aus Tantalsäure und Zinnsäure bestehen.

Rammelsberg hat unter dieser Voraussetzung diese Proportionen berechnet und dabei folgende Zahlen erhalten:

		$\bar{R}(\bar{Ta}\bar{Sn})$
Tantalit von Tammela	1 : 4,1	Jacobson,
" " Chanteloup	1 : 4,4	Chandler,
" " Tammela	1 : 4,5	Brookes,
" " Björtboda	1 : 4,8	Nordenskjöld,
" " Tammela	1 : 4,9	Weber,
" " Kimito	1 : 5,0	Nordenskjöld,
" " "	1 : 5,1	Warnum,
" " "	1 : 5,1	Weber.

Aus vorstehenden Sauerstoff-Proportionen ergibt sich also, dass die Mischung der Tantalite weder durch die Formel $\bar{R}\bar{Ta}_2$ noch durch die Formel $\bar{R}_2(\bar{Ta}\bar{Sn})_5$ ausgedrückt werden könne. Es sind nämlich vielen Tantaliten, ausser Tantalsäure und Zinnsäure, noch andere Metallsäuren mit niedrigeren Atom-Gewichten beigemengt, welche die Sauerstoff-Proportion modificiren; dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei gründlicher Untersuchung herausstellen dürfte, dass die Mischung aller Tantalite der allgemeinen Formel $\bar{R}_2\bar{R}$ entspreche.

2) Ueber den Oxydationsgrad des in den Tantaliten enthaltenen Eisens.

Bei einer bereits im Jahre 1856 angestellten Analyse eines Tantalits von Kimito erhielt ich:

Zinnsäure	0,70
Tantalsäure	73,07
Niobsäure (?)	11,12
Eisenoxyd	10,08
Eisenoxydul	3,33
Manganoxydul	1,32
	<hr/> 99,52

Was den Gehalt dieses Tantalits an Eisenoxyd anbelangt, so wurde dasselbe wie folgt bestimmt.

Man schmolz feines Pulver des Minerals mit 6 Th. wasserfreiem Borax, löste das klare Glas in verdünnter Salzsäure und kochte die Lösung mit Kupfer, alles unter Luftabschluss. Dabei wurde Kupfer gelöst und zwar in dem Verhältnisse seines Aequivalents von 10,08 p.C. Eisenoxyd.

Bei Gegenversuchen mit reiner Tantalsäure und mit Columbit wurde auf erwähnte Weise kein Kupfer gelöst. Dagegen wurde bei Anwendung von Aeschynit wieder Kupfer gelöst und zwar mehr als durch Vermittelung der im Aeschynit enthaltenen Menge von Titansäure gelöst werden konnte.

Diese Versuche liessen sich nicht anders deuten, als dass im Tantalite und Aeschynite Oxyde enthalten seien, welche beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer Veranlassung zur Bildung von Chlor gäben und war es daher am einfachsten anzunehmen, dass im Tantalite Eisenoxyd enthalten sei.

Dagegen hat bereits H. Rose nachgewiesen, dass beim Lösen von Tantalit in Flusssäure und Titriren mit Chamäleon kein Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul angezeigt werde.

Woher kommt es nun, dass bei meinen Versuchen Kupfer gelöst wurde?

Ich kann gegenwärtig diese Frage auf die Weise beantworten, dass sowohl im Tantalite als im Aeschynite höhere Oxydationsstufen von Ilmenium und Niobium enthalten sind, deren Lösung in Salzsäure beim Kochen mit Kupfer reducirt werden, wobei Kupferchlortür gelöst wird.

Ich habe gegenwärtig neue Versuche angestellt, um den Oxydationsgrad des im Tantalit enthaltenen Eisens zu bestimmen.

Man digerirte gleiche Theile von feinem Pulver von Tantalit und Fluornatrium mit einem Gemische aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Abschluss von Luft. Dabei wurde das Mineral leicht zersetzt und löste sich nun die erhaltene Masse vollständig in heissem Wasser auf. Beim Titriren mit Chamäleon wurden darin 7,49 p.C. Eisenoxydul und 2,22 p.C. Eisenoxyd angezeigt.

Bei meinem früheren Versuche erhielt ich also 7,76 p.C. Eisenoxyd mehr, dessen höherer Gehalt von 0,77 Th. Sauerstoff, als im Oxydul enthalten ist, den höheren Oxyden verschiedener Metalle entzogen wurden, deren Gesamt-Atomgewicht, wie ich später nachweisen werde, 619 betrug. Bei der Reduction dieser Metallsäuren von \bar{R} zu \bar{R} würden sie 0,67 Th. Sauerstoff abtreten, welche Quantität der durch die Kupferprobe gefundenen 0,77 Th. Sauerstoff nahe kommt. Was den Gehalt des vorstehend untersuchten Tantalits von 2,22 p.C. Eisenoxyd anbelangt, so kann man annehmen, dass derselbe durch spätere Oxydation entstanden sei und das der Tantalit ursprünglich bloß Eisenoxydul enthalten habe.

3) Ueber den Oxydationsgrad der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure.

Da die Columbite keine Tantalsäure ($\bar{T}a$), sondern tantalige Säure enthalten, so war es nöthig, auch die Säure des Tantalits auf einen Gehalt an tantaliger Säure zu prüfen. Dabei durfte aber der Tantalit nicht durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zerlegt werden, da diese Operation Glühhitze erfordert, wobei sich die tantalige Säure zu Tantalsäure oxydirt. Man löste daher den Tantalit auf vorstehend erwähnte Weise, durch Vermischen mit Fluornatrium und Digeriren mit Schwefelsäure. Die dabei erzeugte feste Salzmasse wurde in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron gekocht. Der dabei gebildete Niederschlag wurde ausgewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt. Dabei

ösen sich die Carbonate von Eisen- und Manganoxydul leicht auf, während die metallischen Säuren ungelöst blieben.

Man nahm dieselben in noch feuchtem Zustande vom Filter, löste sie in Flusssäure und versetzte die Lösung anfänglich nur mit soviel Fluorkalium, als nöthig war, um alle Kieselsäure als Kaliumsiliciumfluorid zu entfernen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit ihrem vollen Aequivalent Fluorkalium versetzt. Es entstand dabei sogleich ein dicker Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid. Man erhitzte die Flüssigkeit und setzte so viel Wasser zu, bis wieder alles gelöst war und liess erkalten. Dabei bildete sich von neuem ein Brei von sehr zarten Krystallnadeln von Kalium-Tantalfluorid. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet.

Bei der Analyse dieses Salzes gaben 100 Th.:

Tantalsäure	53,20
Schwefelsaures Kali	45,32 mit 20,34 Kalium
Fluor	33,40
Wasser	3,09

Berechnen wir zuerst aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure, so erhalten wir aus der Differenz des Gewichts des Kaliums, Fluors und Wassers im Vergleich mit dem Gewicht des ganzen Fluorids, als Gewicht des darin enthaltenen Tantals die Zahl 43,17.

Die mit 43,17 Th. Tantal verbundene Menge Sauerstoff ergibt sich aus der gefundenen Menge von Fluor. Da 20,34 Th. Kalium 9,73 Th. Fluor binden, so bleiben 23,67 Th. Fluor für das Tantalfluorid oder 10,12 Th. Sauerstoff für die Tantalsäure, mithin bestehen 100 Th. der im Tantalit enthaltenen Tantalsäure aus:

Tantal	81,95
Sauerstoff	18,05
	<hr/> 100,00

Diese Zahlen beweisen, dass die im Tantalit enthaltene Säure Tantalsäure ist, denn diese enthält 18,86 p.C. Sauerstoff, während die tantalige Säure nur 14,85 p.C. Sauerstoff enthält.

Aus vorstehenden Untersuchungen des Kalium-Tantal-

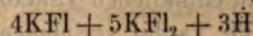
fluorids ergibt sich aber auch noch ein anderes Resultat, nämlich, dass die Zusammensetzung des Kalium-Tantalfluorids keine constante, sondern, wahrscheinlich in Folge verschiedener Darstellungsweise, eine wechselnde ist. Es war mir schon früher aufgefallen, dass die Analysen des Kalium-Tantalfluorids von Berzelius und Marignac einerseits und von H. Rose andererseits, nicht übereinstimmen. Die genannten Chemiker erhielten nämlich:

		Ber.	Marignac	Berzelius	H. Rose
3K	1466,4	19,60	19,89	19,54	20,60
4Ta	3440,0	46,00	45,92	46,24	43,15
11Fl	2571,8	34,40	34,19	34,22	$\frac{\text{Fl}}{\text{H}}$ 36,25
	7478,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Meine vorstehende Analyse des Kalium-Tantalfluorids ergab:

Kalium	. . .	20,34
Tantal	. . .	43,17
Fluor	. . .	33,40
Wasser	. . .	3,09
		100,00

Man sieht, dass meine Analyse genau mit der von H. Rose übereinstimmt, dagegen von den Analysen von Berzelius und Marignac abweicht. Die von letzteren untersuchte Verbindung war wasserfreies $3\text{KFl} + 4\text{TaFl}_2$; während die von H. Rose und mir untersuchte Verbindung nach der Formel:



zusammengesetzt war.

Diese Formel giebt:

		Ber.	Nach meinen Versuchen	H. Rose
4K	1955,2	19,82	20,34	20,60
5Ta	4300,0	43,58	43,17	43,15
14Fl	3273,2	33,18	33,40	36,25
3H	337,5	3,42	3,09	
	9865,9	100,00	100,00	100,00

4) Nähere Untersuchung der im Tantalite enthaltenen und bisher als Niobsäure bezeichneten Metallsäure.

Die von dem, wie vorstehend angegeben, dargestellten Kalium-Tantalfluoride abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet

glühend geschmolzen. Nach dem Aus-
scheiden sauren Kalis blieb eine Metallsäure, der
eigengengt war. Man schmolz daher diese
Methode von H. Rose, mit ihrem sechsfachen
emenges aus gleichen Theilen kohlensaurem
Schwefel und behandelte die Schmelze mit heissem
Zinn, das aber mit einer
löste sich Schwefelzinn, das aber mit einer
lichen Menge von Säuren der Tantalgruppe
Man schied sie durch Behandeln ihrer Hydrate
ammonium und fügte die dabei ungelöst
den nach dem Schmelzen mit Schwefel-
gebliebenen hinzu. Letztere verwandelte
te, löste dieselben wieder in Flusssäure und
Lösung mit Fluorkalium. Dabei erhielt man
ieder Kalium - Tantalfluorid, das abgeschieden
der Mutterlauge krystallisirten endlich blättrige
e näher untersucht wurden.

dieser Krystalle gaben:

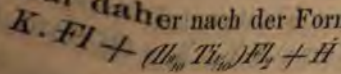
Metallsäure	42,90
Schwefelsaures Kali	57,04 mit 25,60 Kalium
Fluor	35,91
Wasser	6,06

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure gab
nach dem Schmelzen mit Kalihydrat eine von saurem titan-
sauren Kali getriebte Flüssigkeit. Beim Kochen ihres Hydrats
mit starker Salzsäure und Zinn, in dem von mir bereits wie-
derholten angegebenen Verhältnissen, zeigte sich keine Spur
einer dunkelbraunen Färbung. Die Flüssigkeit hatte schon vor dem
Filtriren eine dunkelbraune Färbung und ging rein braun
gefärbt durchs Filter.

Nach Kalium berechnet beträgt das Atom-Gewicht der
Metallsäure 819 und des Metalls 619.
Letzteres besteht daher aus 9 At. Ilmenium und 1 At.

$$\text{Titan, denn } \frac{(9.654,7 + 303,7)}{10} = 619,6.$$

Das Fluorid war daher nach der Formel
zusammengesetzt.



Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
1K	488,80	25,94	25,60
$\frac{2}{10}\text{Il}$	589,23	619,6	32,23
$\frac{1}{10}\text{Ti}$	30,37		
3Fl	701,40	35,98	35,91
1H	112,50	5,85	6,06
	1922,30	100,00	100,00

5) Ueber die Zusammensetzung eines Tantalits von Kimito, mit dem spec. Gew. von 7,12.

Die Analyse dieses Tantalits wurde mit Hilfe von Fluornatrium und Schwefelsäure ausgeführt.

Die saure Lösung wurde mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron kochend gefällt und der Niederschlag ausgewaschen.

In der alkalischen Lösung fanden sich nur geringe Mengen von Tantalsubstanzen, die durch Eindampfen mit Schwefelsäure unlöslich gemacht und dem Niederschlag durch kohlensaures Natron beigemengt wurden.

Der durch das kohlensaure Natron bewirkte Niederschlag wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei die Metallsäuren ungelöst blieben, die dann auf vorstehend beschriebene Weise näher untersucht wurden. Die salzsaure Lösung enthielt jetzt bloß Verbindungen des Eisens und Mangans, so wie Spuren von Magnesia und Kupfer, die auf bekannte Weise geschieden wurden. Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Proportion
Zinnsäure	6,94	1,48	16,78
Tantalsäure (Ta)	68,30	12,88	
Ilmenige Ilmensäure (Il) .	9,33	2,18	
Titansäure	0,61	0,24	
Eisenoxydul	9,49	2,10	3,35
Manganoxydul	5,00	1,12	
Talkerde	0,33	0,13	
Kupferoxyd	Spur		
	100,00		

Der Tantalit von Kimito mit dem spec. Gew. von 7,12 ist daher nach der Formel $\dot{R}_2\ddot{R}_5$; $\dot{R} = (\text{FeMn})$, $\ddot{R} = (\text{Ta}, \text{Sn}, \text{Il}, \text{Ti})$ zusammengesetzt.

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung erhielt auch Marignac mit einem Tantalit, der angeblich aus Schweden stammen sollte, der aber offenbar derselbe Tantalit, wie der von mir untersuchte, war und daher nicht aus Schweden, sondern von Skogaböte auf der Halbinsel Kimito in Finnland stammte.

Marignac erhielt nämlich:

Zinnsäure	6,10
Tantalsäure	65,60
Niobsäure (?)	10,88
Eisenoxydul	8,95
Manganoxydul	6,61
Titansäure	geringe Menge
	98,14

6) Schluss-Bemerkungen.

Aus vorstehenden Mittheilungen ergibt sich, dass man die Mischung des Tantalits von Kimito durch die allgemeine Formel R_2R_3 ausdrücken könne; denn mit dieser Formel stimmen bereits die Analysen dieses Tantalits von Nordenfjöld, Wornum, Weber und mir überein. Dagegen bedürfen die Analysen der Tantalite von Tammela und Chanteaup, so wie der Tapiolith erneuerter Untersuchungen. Die Schwankungen der Sauerstoff-Proportion dieser Mineralien zwischen den Zahlen 1:4,1 und 1:4,9 setzen einen grossen Gehalt derselben von Säuren des Niobiums, Ilmeniums und Titans voraus, der noch zu bestimmen ist.

XLVI.

Die Mineralquelle zu Fachingen.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,

Geheimen Hofrath.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Mineralquelle zu Fachingen liegt bei dem Dorfe gleichen Namens und zwar unmittelbar am linken Ufer der Lahn, eine halbe Stunde unterhalb Diez, noch innerhalb der

Schaalsteininformation, welche hier wie eine Halbinsel in die Grauwacke hineinragt. Um zu der Quelle zu gelangen, steigt man in eine grosse weite Rotunde hinab, welche aus starkem Mauerwerk bestehend die Quelle gegen das Eindringen des Lahnwassers schützt, sofern diess nicht einen ganz ungewöhnlich hohen Stand erreicht. Inmitten dieser Rotunde befinden sich 2 Brunnenschächte, von denen der der Lahn zunächst liegende die eigentliche Quelle enthält, der andere, in welchen bei der Fassung die schwächer erscheinenden Quellenausflüsse zusammengeleitet wurden, liefert ein etwas schwächeres, aber ganz ähnliches Mineralwasser, welches jedoch keine Verwendung findet. Alle Angaben, welche ich im Folgenden machen werde, beziehen sich daher auf die der Lahn zunächst liegende Quelle.

Der runde Schacht, aus welchem die Fachinger Quelle zu Tage kommt, hat 89 Cm., also etwas 3 Fuss, Durchmesser, seine Tiefe beträgt im Ganzen 4,40 Meter, also fast 15 Fuss, die Oberfläche des Wassers befindet sich, je nachdem man einen oder den anderen der seitlichen Abläufe öffnet, $2\frac{1}{2}$ oder 3 Fuss tiefer, als der obere Kranz des Schachtes. Bei niederem Stande der Lahn ist es möglich, das der Quelle entströmende Wasser in jene abfliessen zu lassen, bei hohem Stande der Lahn dagegen muss es mittelst einer Pumpe in die Lahn geschafft werden, weil deren Wasserspiegel alsdann weit höher liegt als der Quellenabfluss.

Betrachtet man das Wasser im Brunnenschachte, wenn die Quelle nicht benutzt wird und ihr Abfluss aus der $2\frac{1}{2}$ Fuss vom oberen Kranze entfernten seitlichen Oeffnung stattfindet, so erscheint es nur in sehr mässiger Bewegung durch vereinzelt aufsteigende Gasblasen; die Menge des abfliessenden Wassers ist alsdann ziemlich gering und betrug z. B. am 3. Juni 1857 in der Minute nur $1\frac{1}{2}$ Liter. Bei dem langsamen Abflusse des Wassers, der geringen Kohlensäureausströmung und dem grossen Wasserspiegel übt die atmosphärische Luft auf das Wasser, noch während es sich im Quellenschachte befindet, einen, wenn auch geringen, doch unverkennbaren Einfluss, welcher sich dem aufmerksamen Beobachter schon dadurch zu erkennen giebt, dass das Wasser

Quelle alsdann nicht absolut klar, sondern schon ein wenig opalisirend erscheint, eine Thatsache, die ihre Ursache der beginnenden Ausscheidung phosphorsauren und kieseligen Eisenoxyds hat und einzig und allein durch den oxydierenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs auf das eisenhaltige Wasser bedingt wird.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, ändert sich gleich wesentlich, sobald man den Abfluss tiefer legt; so lag sie z. B. am oben genannten Tage von $1\frac{1}{2}$ Liter auf $\frac{1}{2}$ Liter, als man den $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer liegenden Abfluss öffnete und somit den Wasserspiegel um $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer legte. Bedenkt man nun, dass bei der Frühjahrsfüllung in einem Tage in 10 Arbeitsstunden ohne Mühe 5000 Krüge und mehr gefüllt werden und zwar in der Weise, dass die in einen aus Eisenstäben bestehenden Korb gepackten Krüge in den Quellschacht gesenkt werden, so erkennt man, dass die Quelle ausserordentlich ergiebig ist, aber ihren Wasserreichthum erst dann offenbart, wenn ihr Wasserspiegel in Folge des raschen Fullens der vielen Krüge tiefer gelegt wird. Um eine Vergleichung der so ermittelten Wassermenge mit der oben mitgetheilten zu ermöglichen, bemerke ich, dass, wenn in 10 Stunden 5000 Krüge gefüllt werden, die Quelle in der Minute etwa 10 Liter Wasser liefert. Es lässt sich aber schlechterdings nicht behaupten, dass diess das Maximum des Wassers sei, welches die Quelle zu liefern vermag.

Sobald man die Wassersäule im Quellschachte erniedrigt, mehrt sich auch die Menge des ausströmenden Gases und entnimmt man das Wasser der Quelle in dem Maasse, als sie es bei tieferem Wasserstande liefert, so wird die Einwirkung der Luft auf dasselbe so beschränkt, dass es nicht mehr opalisirend, sondern vollkommen klar erscheint.

Der Geschmack des Wassers ist weich, stark prickelnd, süsslich, sehr angenehm und erfrischend. Beim Schütteln einer halbgefüllten Flasche bemerkt man mässige Gasentwicklung, aber keinen besonderen Geruch.

Die Temperatur der Quelle bestimmte ich in der Weise, dass ich eine grössere Glasflasche, in welcher sich ein Thermometer befand, mit Hülfe einer Stange, an welche erstere ge-

bunden war, tief in den Brunnenschacht versenkte; nach längerer Zeit wurde die Flasche wieder herausgehoben und der Stand des Thermometers abgelesen. Ich fand so am 3. Juni 1857 die Temperatur der Quelle = $10,1^{\circ}$ C. oder $8,08^{\circ}$ R. bei einer Lufttemperatur von $17,5^{\circ}$ C. oder 14° R., — am 3. Juni 1861 dagegen zeigte das Wasser, bei einer Lufttemperatur von 17° C. oder $13,6^{\circ}$ R., $11,2^{\circ}$ C. gleich $8,96^{\circ}$ R.

Bewahrt man das Wasser in ganz angefüllten und vollkommen luftdicht verschlossenen Flaschen auf, so verändert es sich nicht, hat aber die atmosphärische Luft in irgend einer Weise Einfluss auf das Wasser, so setzt sich der Process fort, welcher bei langsamem Abfluss des Wassers, wie oben erwähnt, schon in dem Brunnenschachte beginnt, das Wasser wird stärker weisslich opalisirend, dann gelblich, später scheiden sich ockerfarbige Flöckchen aus. — Es würde somit das Wasser jedenfalls, wenn es sich durch längere Abflussröhren in ein Reservoir ergösse, Ocker absetzen; solcher konnte jedoch nicht erhalten werden, da das Wasser sich so zu sagen unmittelbar in die Lahn ergiesst.

Das specifische Gewicht des am 3. Juni 1861 der Quelle entnommenen Wassers ergab sich, nach der von mir angegebenen Methode *) bestimmt, bei 24° C. zu 1,00547.

B. Chemische Untersuchung.

Zu den gewöhnlichen Reagentien verhält sich das eben der Quelle entnommene Fachinger Wasser also:

Ammon erzeugt weisse Trübung, —

Salzsäure bewirkt starkes Brausen, das damit versetzte Wasser erscheint sofort absolut klar.

Salpetersaures Silberoxyd veranlasst in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen starken Niederschlag von Chlorsilber, —

Gerbsäure färbt nach einiger Zeit schwach rothviolett, —

Gallussäure bewirkt nach einiger Zeit eine schwach blauviolette Färbung, —

Oxalsaures Ammon erzeugt sogleich einen ziemlich starken weissen Niederschlag.

*) Meine Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 178.

Beim Kochen bildet sich ein starker Niederschlag, die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und braust

Die weitere qualitative Analyse wurde nach dem in der Anleitung zur qualitativen Analyse angegebenen Gange durchgeführt. Zur Aufsuchung der in sehr kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile benutzte man den Abdampfungsrückstand von 130 Pfund Wasser.

Gaben sich folgende Bestandtheile:

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
(Rubidion)	(Phosphorsäure)
Lithion	Kieselsäure
Ammon	Salpetersäure
Kalk	Borsäure
Baryt	Chlor
Strontian	Brom
Magnesia	Jod
Thonerde)	(Fluor)
Eisenoxydul	
Manganoxydul	
Cobaltoxydul)	
Nickeloxydul).	

Nicht flüchtige Bestandtheile:
(Kohlensäuregas).

Die übrigen Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt. Die im Uebrigen quantitative Bestimmung der Bestandtheile ist mir bekannt — die erste, welche über das Mineralwasser vorgenommen worden ist.

Die geringe Menge der Quelle entströmende Gas bestand aus Kohlensäure, mit einer geringen Beimischung von Sauerstoff und leichtem Wasserstoff.

Die Analyse wurde in allen irgend wesentlichen Punkten ausgeführt. Das dazu verwandte Wasser wurde am 3. Juni 1861 der Quelle. Es wurde in 1000 verschlenen Glasflaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. — Zur Prüfung

auf Cäsium und Rubidium liess ich im Sommer 1862 nochmals 2 Ballon Wasser kommen.

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

1000 Grm. Wasser gaben	1,6277 Grm.
Chlor-Brom-Jod-Silber, —	
1000 Grm. gaben ferner	1,6270 „
Mittel	1,6274 „

2) *Bestimmung des Broms und Jods.*

Die Bestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, welche ich bei der Analyse des Selterser Wassers beschrieben habe. Verwendet wurden 57000 Grm. Wasser. Man brauchte zur Entfärbung des durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoffs 0,91 C.C. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 20 C.C. 0,01054 Jod entsprachen. Daraus berechnet sich ein Gehalt an Jod von 0,000008 p. M.

Die von dem Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennte Flüssigkeit lieferte Chlor-Bromsilber, welches, im Chlorstrom geglüht, 0,0060 Grm. Gewichtsabnahme zeigte. Daraus berechnet sich der Gehalt an Brom zu 0,000189 p. M.

3) *Bestimmung des Chlors.*

Die Menge des Chlor-Brom-Jod-Silbers beträgt nach 1)
1,627400 p. M.

Davon ist abzuziehen:

die dem Jod entsprechende Menge

Jodsilber 0,000015

die dem Brom entsprechende Menge

Bromsilber 0,000444

Summa 0,000459 „

Rest 1,626941 „

entsprechend Chlor 0,402245 „

4) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 1000 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,0638 p. M.

b) 1000 lieferten ferner 0,0641 „

Mittel 0,0640 „

entsprechend Schwefelsäure 0,021974 „

5) *Bestimmung der Kohlensäure.*

Das Verfahren der Bestimmung war das bei der Analyse des Selterser Wassers beschriebene.

a) 200,91 Wasser aus der Tiefe des Schachtes lieferten 9413 Grm. Kohlensäure, entsprechend . .	4,685182 p. M.
b) 180,00 Wasser lieferten 0,8396 C = .	4,664444 „
Mittel	4,674811 „

6) *Bestimmung der Kieselsäure.*

a) 2254,2 Grm. Wasser (der Inhalt einer ganzen Flasche) lieferten Kieselsäure 0,0576 =	0,025552 p. M.
b) 2232,2 lieferten ferner 0,0568	0,025446 „
Mittel	0,025499 „

7) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

a) 7836,7 Wasser lieferten Eisenoxyd 0,0208, entsprechend Eisenoxydul	0,002389 p. M.
b) Bei maassanalytischer Prüfung des in a) genannten Eisenoxyds ergab sich	0,002321 „
c) 6270,1 Wasser lieferten Eisenoxyd 0,0165, entsprechend	0,002368 „
d) Bei maassanalytischer Prüfung des in c) abgeschiedenen Eisenoxyds fand man	0,002319 „
Mittel	0,002349 „

8) *Bestimmung des Kalks.*

Die Filtrate von 6 dienten zur Bestimmung desselben nachdem das Eisenoxyd abgeschieden worden war.

a) 2254,2 Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk sammt etwas kohlensaurem Strontian 0,9876, entsprechend	0,438115 p. M.
b) 2232,2 lieferten ferner 0,9745	0,436565 „
Mittel	0,437340 „
Hiervon geht ab die geringe Menge kohlensauren Strontians, welche nach 12 beträgt	0,003105 „
Rest	0,434245 „
entsprechend Kalk	0,24317 „

9) *Bestimmung der Magnesia.*

a) 2254,2 Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 1,1153, entsprechend 0,40191 Magnesia oder 0,178295 p.M.

b) 2232,2 lieferten ferner 1,1295, entsprechend 0,40703 Magnesia oder 0,182345 „
Mittel 0,180320 „

10) *Bestimmung der Chloralkalimetalle zusammen.*

a) 1000 Grm. Wasser lieferten reine Chloralkalimetalle 3,5061 Grm.

b) 1000 Grm. Wasser lieferten ferner 3,5105 „
Mittel 3,5083 „

11) *Bestimmung des Kalis.*

Die in 10 erhaltenen Chloralkalimetalle lieferten Kaliumplatinchlorid:

a) 0,2630

b) 0,2662

Mittel 0,2646

entsprechend Chlorkalium 0,080729 p.M.

oder Kali 0,051001 „

12) *Bestimmung des Lithions, Strontians, Baryts und Mangans.*

Das Verfahren der Bestimmung war im Wesentlichen das in meiner Anleitung zur quant. Analyse, 5. Aufl., S. 692 beschriebene, doch wurden die verschiedenen Basen nicht sämtlich in einer und derselben Portion Wasser bestimmt.

a) 7836,7 Wasser (vgl. 7 a) lieferten Mangansulfür 0,0376, entsprechend Manganoxydul 0,030685 oder 0,003916 p.M.

b) 14106,8 Wasser, die Summe des zu den beiden Eisenbestimmungen verwendeten Wassers (vgl. 7 a und 7 b) lieferten basisch phosphorsaures Lithion 0,0670, entsprechend Chlolithium 0,073573 oder 0,005215 „
entsprechend Lithion 0,001842 „

c) 111000 Wasser lieferten 0,0322 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend Baryt 0,000191 „

d) 111000 lieferten schwefelsauren Strontian 0,4289 Grm., entsprechend Strontian 0,002179 „
entsprechend kohlensaurem Strontian 0,003105 „

13) *Bestimmung des Natrons.*

Die Gesamtmenge der Chloralkalimetalle beträgt nach 10
3,508300 p. M.

von geht ab Chlorkalium (11)	0,080729	
„ „ „ Chlorlithium (12)	0,005215	
	zusammen	0,085944 „
	Rest: Chlornatrium	3,422356 „
	entsprechend Natron	1,814797 „

14) *Bestimmung des Ammons.*

3360,0 Grm. Wasser lieferten, nach der bei der Untersuchung des Selterser Wassers beschriebenen Methode behandelt, 0,0094 Platin aus Ammoniumplatinchlorid, entsprechend Ammoniumoxyd 0,000735 p. M.

15) *Bestimmung der Salpetersäure.*

a) 4500 Grm. Wasser lieferten einen Abdampfungsrückstand, welcher — mit einer Auflösung von Eisenchlorür in Salzsäure im Kohlensäurestrom gekocht — soviel Eisenchlorid erzeugte, dass 1,98 C.C. Zinnchlorürlösung erforderlich waren, um es in Chlorür zu verwandeln (23,69 C.C. Zinnchlorür entsprechend 0,1460 Eisenoxyd); daraus berechnen sich 0,002745 Grm. Salpetersäure, entsprechend 0,000610 p. M.

b) 4500 Grm. Wasser erforderten ferner
1,99 C.C. Zinnchlorür 0,000613 „
Mittel 0,000612 „

16) *Bestimmung der Borsäure.*

Hierzu diene der Abdampfungsrückstand von den 57000 Grm. Wasser, welcher auch zur Bestimmung des Jods und Broms Verwendung fand. Da in die alkoholische Lösung Spuren borsäuren Alkalis übergegangen sein konnten, so fällte man nach Abscheidung des Jods und des Chlor-Brom-Silbers den Silberüberschuss durch Salzsäure, vereinigte das Filtrat mit dem Wasserauszug des in Alkohol unlöslichen Abdampfungsrückstandes und schlug sodann zur Abscheidung der Borsäure das Verfahren von Stromeyer*) ein. Man ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 89.

dampfte zu dem Ende, nachdem der grösste Theil des kohlensauren Natrons mit Salzsäure neutralisirt war, zur Trockne, zog den Rückstand nach Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure mit absolutem Weingeist aus, destillirte diesen, nachdem die freie Säure durch etwas reines Kali abgestumpft war, ab, behandelte den Rückstand wieder mit etwas Salzsäure und Alkohol, destillirte wiederum nach Zusatz von Kali ab und wiederholte die Operation noch ein drittes Mal. Endlich wurde der alkoholische Auszug mit Kali alkalisch gemacht, zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht, in Wasser gelöst, etwas ausgeschiedene Kohle abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssiger reiner Flusssäure in einer Platinschale zur Trockne gebracht. Den Rückstand behandelte man mit einer Lösung von essigsaurem Kali, welche 20 p.C. Salz enthielt, wusch den ungelöst bleibenden Niederschlag damit aus und löste ihn dann in siedendem Wasser. Diese Lösung wurde jetzt zur Entfernung von noch anwesendem Kieselfluor mit Ammon erwärmt, die Flocken abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und der gelinde geglühte Rückstand nochmals erst mit einer Lösung von essigsaurem Kali, zuletzt mit Weingeist von 84 Volumprocenten vollständig ausgewaschen. Das erhaltene, bei 100° getrocknete Borfluorkalium betrug 0,0580 Grm. und erwies sich bei vorgenommener Prüfung als rein. Somit entsprach es 0,005075 Bor oder 0,01611 Borsäure, entsprechend 0,000282 p.M.

17) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

a) 315,9765 Grm. Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 1,2967, entsprechend 4,103786 p.M.

b) 322,0840 lieferten ferner 1,3225 = 4,106072 „

Mittel 4,104929 „

Berechnung der Analyse.

a) *Schwefelsaures Kali.*

Schwefelsäure ist vorhanden nach 4 0,021974 p.M.
bindend Kali 0,025880 „
zu schwefelsaurem Kali 0,047854 „

b) *Chlorkalium.*

Kali ist vorhanden nach 11 0,051001 „
Davon ist gebunden an Schwefelsäure (a) 0,025880 „
Rest 0,025121 „

entsprechend Kalium	0,020855 p. M.
bindend Chlor	0,018909 "
zu Chlorkalium	0,039764 "

c) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden nach 3	0,402245 "
Davon ist gebunden an Kalium (b)	0,018909 "
Rest	0,383336 "
bindend Natrium	0,248639 "
zu Chlornatrium	0,631975 "

d) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden nach 2	0,000189 "
bindend Natrium	0,000054 "
zu Bromnatrium	0,000243 "

e) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden nach 2	0,000008 "
bindend Natrium	0,000001 "
zu Jodnatrium	0,000009 "

f) *Salpetersaures Natron.*

Salpetersäure ist vorhanden nach 15	0,000612 "
bindend Natron	0,000351 "
zu salpetersaurem Natron	0,000963 "

g) *Borsaures Natron.*

Borsäure ist vorhanden nach 16	0,000282 "
bindend Natron	0,000092 "
zu zweifach borsaurem Natron	0,000374 "

h) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden nach 12	0,001842 "
bindend Kohlensäure	0,002702 "
zu Kohlensaurem Lithion	0,004544 "

i) *Kohlensaures Natron.*

Natron ist vorhanden nach 13	1,814797 "
--	------------

Davon ist abzuziehen:

das dem Chlornatrium entsprechende Natron	0,335122 "
das dem Bromnatrium entsprechende	0,000073 "
das dem Jodnatrium entsprechende	0,000001 "
das an Salpetersäure gebundene	0,000351 "
das an Phosphorsäure gebundene	0,000092 "
Zusammen	0,335639 "
Rest	1,479158 "
bindend Kohlensäure	1,049725 "
zu einfach kohlensaurem Natron	2,528883 "

k) Kohlensaures Ammon.

Ammon ist vorhanden nach 14	0,000735 p.M.
bindend Kohlensäure	0,000622
zu einfach kohlensaurem Ammon	0,001357

l) Kohlensaurer Baryt.

Baryt ist vorhanden nach 12	0,000191
bindend Kohlensäure	0,000055
zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000246

m) Kohlensaurer Strontian.

Strontian ist vorhanden nach 12	0,002179
bindend Kohlensäure	0,000926
zu einfach kohlensaurem Strontian	0,003105

n) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach 8	0,243170
bindend Kohlensäure	0,191060
zu kohlensaurem Kalk	0,434230

o) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 9	0,180320
bindend Kohlensäure	0,198352
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,378672

p) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 7	0,002349
bindend Kohlensäure	0,001435
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,003784

q) Kohlensaures Manganoxxydul.

Manganoxxydul ist vorhanden nach 12	0,003916
bindend Kohlensäure	0,002427
zu einfach kohlensaurem Manganoxxydul	0,006343

r) Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden nach 6	0,025499
----------------------------------	----------

s) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden nach 5	4,674811
--	----------

Davon ist gebunden zu einfachen Carbonaten:

an Natron	1,049725
„ Lithion	0,002702
„ Ammon	0,000622
„ Baryt	0,000055
„ Strontian	0,000926
„ Kalk	0,191060
„ Magnesia	0,198352
„ Eisenoxydul	0,001435
„ Manganoxxydul	0,002427

Zusammen 1,447304

Rest 3,227507

Rest	3,227507 p. M.
einmal mit dem einfach kohlensauren Salzen zu	
doppelt kohlensauren verbunden	1,447304 "
einmal freie Kohlensäure	1,780203 "

Zusammenstellung.

Fachinger Mineralwasser enthält:
 kohlensauren Salze als einfache Carbonate be-

reife Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Natron	2,528883	19,421822
Lithion	0,004544	0,034898
saures Ammon	0,001357	0,010422
sauren Baryt	0,000246	0,001889
sauren Strontian	0,003105	0,023847
sauren Kalk	0,434230	3,334887
re Magnesia	0,378672	2,908201
res Eisenoxydul	0,003784	0,029061
es Manganoxxydul	0,006343	0,048714
	0,039764	0,305388
	0,631975	4,853569
	0,000243	0,001866
	0,000009	0,000065
s Kali	0,047854	0,367519
ron	0,000374	0,002872
Natron	0,000963	0,007396
	0,025499	0,195833
Summe	4,107845	31,548249

it den Carbonaten zu	
verbundene	1,447304 11,115295
lig freie	1,780203 13,671959
me aller Bestandtheile	7,335352 56,335503

arer Menge vorhandene Bestandtheile:

phosphorsaures Natron, Fluorcalcium, phosphor-
 hlensaures Kobaltoxydul, kohlensaures Nickel-
 ubstanzen, Stickgas.

nsauren Salze als wasserfreie Bicarbonate

er Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gra.
Doppelt kohlensaures Natron	3,578608	27,483711
Doppelt kohlensaures Lithion	0,007246	0,055649
Doppelt kohlensaures Ammon	0,001979	0,015199
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000301	0,002312
Doppelt kohlensauren Strontian	0,004031	0,030958
Doppelt kohlensauren Kalk	0,625290	4,802227
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,577024	4,431544
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,005219	0,040082
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,008770	0,067354
Chlorkalium	0,039764	0,305388
Chlornatrium	0,631975	4,853569
Bromnatrium	0,000243	0,001866
Jodnatrium	0,000009	0,000065
Schwefelsaures Kali	0,047854	0,367519
Borsaures Natron	0,000374	0,002872
Salpetersaures Natron	0,000963	0,007396
Kieselsäure	0,025499	0,195833
Summe	5,555149	42,663544
Kohlensäure, völlig freie	1,780203	13,671959
Summe aller Bestandtheile	7,335352	56,335503

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur
und Normal-Barometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 945,02 C.C.

Im Pfunde = 32 Kubikzoll 30,24 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 1713,3 C.C.

Im Pfunde = 32 Kubikzoll 54,82 Kubikzoll.

**Untersuchung der Gase, welche aus dem Fachinger Mineral-
brunnen frei ausströmen.**

Es ist bereits oben gesagt worden, dass der Wasser-
spiegel des Fachinger Mineralbrunnens im Ganzen genommen
sehr ruhig ist, und dass nur zuweilen Gasblasen in mässiger
Menge auftreten. Es gelingt daher nur mit Mühe und in
längerer Zeit irgend grössere Mengen des Gases mittelst eines
eingesenkten Trichters aufzufangen. Am 4. Juni 1861 hinter-
liessen 140 C.C. des Gases in einem Versuche 3 C.C., in einem

keiten 2,5 C.C. unabsorbirbaren Gases, Mittel somit 2,75 C.C. Das unabsorbirbare Gas war im Wesentlichen Stickgas. In einer genaueren Untersuchung desselben liess sich die erforderliche Gasmenge nicht beschaffen.

100 Volumina des der Quelle frei entströmenden Gases bestehen somit aus

98,04 Vol. Kohlensäure,

1,96 „ Stickgas.

Dass das von Kalihydrat unabsorbirbare Gas Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoffgas enthalte, kann bei der Aehnlichkeit der Fachinger Quelle mit dem Selterser Brunnen mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

C. Vergleichung der neuen Analyse des Fachinger Mineralwassers mit früheren.

Die erste Analyse des Fachinger Wassers, welche zum Behufe der Feststellung, ob das Fachinger Wasser sich im Laufe der Zeit in seinem Gehalte geändert habe, benutzt werden kann, ist die von Professor Gust. Bischof*) 1826 veröffentlichte, die zweite die von Kastner, welche 1839 angestellt wurde. Eine fernere habe ich selbst in Betreff der Hauptbestandtheile 1857 ausgeführt. Die folgende Zusammenstellung gewährt einen Ueberblick über die in den verschiedenen Zeiten in Betreff der Hauptbestandtheile erhaltenen Resultate. Die unter den grösseren Zahlen stehenden kleineren geben die Verhältnisse der Zahlen unter einander an, bezogen auf kohlensaures Natron = 100.

Ein Pfund Wasser, gleich 7680 Gran enthält Grane:

	Bischof 1826	Kastner 1839	Fresenius 1857	Fresenius 1861
Kohlensaures Natron . .	16,4380	17,0023	14,8038	19,4218
	100	100	100	100
Kohlensauren Kalk . . .	2,4965	2,0160	2,7189	3,3349
	15,2	11,9	18,3	17,2
Kohlensaure Magnesia . .	1,7313	1,5463	2,2858	2,9082
	10,5	9,1	15,4	15,0

*) Bischof, Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geilstein, Fachingen und Selters; Bonn 1826.

	Bischof 1826	Kastner 1839	Fresenius 1857	Fresenius 1861
Kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul	0,0892 0,54	0,0801 0,47	0,0639 0,43	0,0778 0,40
Chlornatrium	4,3119 26,2	4,5574 26,8	3,6014 24,3	4,8536 24,9
Kieselsäure	0,0873 0,53	0,2610 1,5	0,1505 1,02	0,1955 1,01
Summe der festen Bestand- theile	25,3301 154,2	25,6665 151,0	24,1703 163,3	31,5482 162,4

Bevor ich aus dieser Vergleichung Schlüsse ziehe, bemerke ich, dass ich 1857 das Wasser direct oben aus dem Schachte nahm zu einer Zeit, in welcher die Quelle längere Zeit nicht benutzt worden war, während ich 1861 erst längere Zeit Krüge füllen liess, um dessen ganz sicher zu sein, dass ich der eigentlichen Quelle frisch entströmtes Wasser erhielt.

Fasst man zunächst die beiden letzten Columnen in's Auge, so geben sich zwar bedeutende Unterschiede in den absoluten Mengen der gelösten Bestandtheile zu erkennen, aber nur sehr geringe in den Verhältnisszahlen. Hieraus ergibt sich mit voller Zuverlässigkeit, dass die Unterschiede in den absoluten Mengen im Wesentlichen dadurch bedingt sind, dass das eigentliche Mineralwasser in dem oberen Theil des Schachtes mit süssem Wasser vermischt war, als ich solches 1857 der Quelle entnahm, und zwar etwa in dem Verhältnisse 3 (Mineralwasser) : 1 (süssem Wasser). Es lässt diess darauf schliessen, dass der Brunnenschacht nicht mehr vollkommen dicht ist, und dass bei dem langen Aufenthalte des Mineralwassers im Schachte, welcher stattfindet, wenn die Quelle nicht zum Füllen vieler Krüge in Anspruch genommen wird, das Wasser der nur wenige Schritte von dem Brunnenschachte entfernten Lahn allmählich auf das Mineralwasser einen verdünnenden Einfluss ausübt.

Vergleicht man die älteren Analysen mit den neuen, so finden sich nicht nur Abweichungen in den absoluten Mengen, sondern auch solche in den relativen Verhältnissen der Hauptbestandtheile. Die Gehalte an kohlensaurem Natron und

Chlornatrium, welche Bischof und Kastner fanden, liegen rischen den von mir 1857 und 1861 gefundenen, und das Verhältniss derselben zu einander ist nicht erheblich abweichend von dem von mir gefundenen. — Der Gehalt an kohlensaurem Kalk und an kohlensaurer Magnesia dagegen liegt bei der Bischofschen wie bei der Kastner'schen Analyse unter dem, welchen meine beiden Analysen ergaben, und auch die Verhältnisse derselben zum kohlensauren Natron und Chlornatrium weichen sehr merklich von den von mir gefundenen ab. Es folgt daraus, dass das Fachinger Wasser gegenwärtig einen höheren Gehalt an den Carbonaten der alkalischen Erden hat als früher, und dass dasselbe überhaupt in Betreff dieser Bestandtheile grösseren Schwankungen unterworfen ist, als bezüglich des kohlensauren Natrons und Chlornatriums.

D. Füllung des Fachinger Wassers.

Die Füllung der Krüge am Fachinger Brunnen geschieht mit Hilfe eines Füllkorbes genau nach der Methode, welche ich als die ältere und nunmehr verlassene Füllmethode am Selterser Brunnen in meiner Abhandlung über diesen beschrieben habe. Natürlich treten daher alle Uebelstände, welche dieses Füll-Verfahren im Gefolge hat, auch bei dem Fachinger Brunnen auf. Zu denselben gesellt sich aber bei dem Fachinger Brunnen in dem Zustande, in welchem er sich gegenwärtig befindet, noch ein weiterer Mangel, nämlich der, dass das Wasser oben im Brunnenschachte, wenn die Quelle längere Zeit geruht und somit das Wasser darin gewissermassen stagnirt hat (denn der Abfluss ist ja, wie wir oben gesehen haben, nur ein sehr unbedeutender), durch stilles Wasser verdünnt, durch Luftwirkung getrübt und durch Entweichen von Kohlensäure kohlensäureärmer wird. Man ist daher genöthigt, einen beträchtlichen Theil des Wassers aus dem Schachte abzupumpen, bevor man das Füllgeschäft beginnen kann. Unterbleibt diess, oder wird das Abpumpen nicht lange genug fortgesetzt, so ist selbstverständlich das Wasser in den zuerst gefüllten Krügen geringhaltiger als in den später gefüllten, was bei einem nicht allein als Luxus-

getränk, sondern auch vielfach als Heilmittel benutzten Wasser am wenigsten der Fall sein darf.

Betrachtet man die Sache unter Berücksichtigung der eigenthümlichen Lage der Quelle, so erkennt man leicht, aus welchem Grunde das Wasser bei der Fassung so stark gestaut worden ist. Es geschah unzweifelhaft, damit man mit dem Pumpen des abfließenden Wassers in die Lahn möglichst wenig Mühe hätte, denn bei niederem Wasserstande der Lahn fließt das Wasser der Quelle, wenn man die unteren Abläufe verschliesst, aus dem oberen eben noch in die Lahn ab. Dieser Gesichtspunkt darf jedoch meiner Meinung nach bei einem so wichtigen Objecte, wie es die Fachinger Quelle darstellt, nicht in Betracht kommen.

Ich habe daher schon längst gerathen den Quellenabfluss erheblich tiefer zu legen, auch den weiten und offenen Brunnenschacht zu verwerfen, das Wasser in einem entsprechend weiten Rohre aufsteigen und durch Röhren abfließen zu lassen, an denen dann das Füllgeschäft eben so wie bei dem Selterser Brunnen zu bewerkstelligen wäre. Man wird hierdurch ein mit Kohlensäure vollkommen gesättigtes, reichlich abfließendes, in seinem Gehalte gleichmässiges und durch den Einfluss der Luft noch nicht verändertes Wasser erhalten, Vorzüge, welche so belangreich sind, dass sie die Mühe, etwas mehr Wasser als bisher in die Lahn pumpen zu müssen, oder die Kosten eines längeren und an einer tieferen Stelle in die Lahn mündenden Abflussscanals reichlich aufwiegen.

Ich lege, wie ich diess auch schon bei dem Selterser Brunnen hervorgehoben habe, bei Mineralquellen einen grossen Werth auf gleichmässigen Abfluss. Werden die Quellen dagegen, wie es gegenwärtig noch in Fachingen geschieht, bald fast ganz gestaut, bald wieder fast erschöpft, so ist stets zu befürchten, dass bei dem so wechselnden hydrostatischen Drucke sich Nebenabflüsse und Zuflüsse süssen Wassers bilden, — dass in Folge dessen das Wasser sich zuweilen trübt, und dass die Quelle zu verschiedenen Zeiten Wasser von verschiedener Qualität liefert.

In Folge meines schon 1857 in dieser Richtung abgegebenen Gutachtens ist eine Neufassung der Fachinger Quelle

war schon längst projectirt worden, ohne dass jedoch bis zur Ausführung geschritten worden wäre.

E. Vergleichung des Fachinger Mineralwassers mit dem Selterser und Geilnauer Wasser.

Da die drei berühmten, dem Lahnggebiete angehörnden Auerlinge, das Selterser, Fachinger und Geilnauer Mineralwasser, oft in Parallele gestellt werden, so gebe ich nachstehend eine Uebersicht ihrer Bestandtheile nach meinen neuesten Analysen, welche — da sie eine ganz gleiche Darstellung der Resultate bietet — die Vergleichung sehr erleichtert.

Es enthalten 1000 Gewichtstheile des Mineralwassers von:

	Selters	Fachingen	Geilnau
Kohlensaures Natron . . .	0,873873	2,528883	0,749201
Kohlensaures Lithion . . .	0,003130	0,004544	Spur
Kohlensaures Ammon . . .	0,004690	0,001357	0,000888
Kohlensauren Baryt . . .	0,000167	0,000246	0,000158
Kohlensauren Strontian . . .	0,002180	0,003105	Spur
Kohlensauren Kalk . . .	0,308226	0,434230	0,340592
Kohlensaure Magnesia . . .	0,202190	0,378672	0,238255
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,003030	0,003784	0,027771
Manganoxxydul . . .	0,000510	0,006343	0,003347
Chlorkalium	0,017630	0,039764	—
Chlornatrium	2,334610	0,631975	0,036151
Bromnatrium	0,000909	0,000243	—
Jodnatrium	0,000033	0,000009	—
Schwefelsaures Kali . . .	0,046300	0,047854	0,017623
Schwefelsaures Natron . . .	—	—	0,008532
Borsaures Natron	Spur	0,000374	Spur
Salpetersaures Natron . . .	0,006110	0,000963	Spur
Phosphorsaures Natron . . .	0,000230	Spur	0,000372
Phosphorsaure Thonerde . . .	0,000430	Spur	Spur
Opacirte Ockerflückchen . . .	0,001561	—	—
Eisenchlor	0,021250	0,025499	0,024741
Summe	3,827059	4,107845	4,447631
Kohlensäure, mit den Carbonaten in Bicarbonaten verbundene	0,610306	1,447304	0,597903
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,235428	1,780203	2,786551
Stickgas	0,004088	Spur	0,015525
Summe aller Bestandtheile . . .	6,676881	7,335352	4,847610

In Betreff der nur in ganz geringen Spuren vorhandenen Bestandtheile, welche in keinem der Wasser quantitativ bestimmt wurden, verweise ich auf die Zusammenstellung der Resultate bei den einzelnen Wassern.

Man erkennt aus der Uebersicht, wie sehr das Fachinger Wasser die beiden andern im Gehalte an kohlensaurem, oder eigentlich doppelt kohlensaurem, Natron übertrifft, auch der Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden ist bedeutender als der der beiden andern, — sein Kochsalzgehalt ist ein mässiger, er steht zwischen dem weit bedeutenderen des Selterser Wassers und dem weit geringeren des Geilnauer Wassers in der Mitte, — im Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul steht es dem Selterser Wasser fast gleich, tritt aber dem daran weit reicheren Geilnauer Wasser gegenüber ganz zurück, während es dagegen im Gehalte an kohlensaurem Manganoxydul die anderen Quellen übertrifft, — die Armuth an schwefelsauren Alkalien theilt es mit den anderen, — im Gehalte an völlig freier Kohlensäure steht es den beiden andern Quellen nach, — im Gehalte an freier und halbgebundener Kohlensäure aber erreicht es fast das Geilnauer und übertrifft es das Selterser Wasser.

 XLVII.

Notizen.

1) Neues Reagens für unterschwefligsaure Salze.

Die von C. Lea früher (dies. Journ. 95, 354) angegebene empfindliche Reaction auf Ruthenium ist natürlich auch umgekehrt ein feines Reagens auf unterschwefligsaure Salze und nachdem der Vf. jüngst die Empfindlichkeit genauer geprüft hat, empfiehlt er Ruthensesquichlortür als feines Reagens für Hyposulfite. Bei Anwesenheit von $\frac{1}{12000}$ unterschwefligsauren Natrons wird die Flüssigkeit deutlich roth, bei $\frac{1}{25000}$ lachsfarbig und hier hat die Reaction ihre praktische Grenze.

Da die neutralen verdünnten Ruthensesquioxidsalze beim Kochen — was die Reaction erfordert — grosse Neigung zur Zersetzung haben, so empfiehlt der Vf. sie in der

hörig verdünnten Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure im Sieden zu erhitzen, dann ammoniakalisch zu machen und sofort die auf Hyposulfit zu prüfende Lösung hinzuzugeben, indem man weiter kocht.

Es trägt zur Feinheit der Reaction wesentlich bei, dass die Lösung des Ruthensalzes verdünnt genug sei. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung muss vor dem Zusatz des Hyposulfits entweder farblos oder doch nur blass olivenfarbig sein (Sill. Amer. Journ. [2] 44, No. 131, p. 222).

[In der That ist die vorstehende Probe sehr empfindlich und wenn die Verdünnung unter $\frac{1}{4000}$ ist, erhält man eine schöne blassanilinrothe Färbung, die nach 3 Tagen noch unverändert in Intensität war. W.]

2) Kyrtilith, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen belegt W. J. Knowlton (Sill. Amer. Journ. [2], 44, No. 131) dasjenige Mineral, welches J. Cooke in Folge einer oberflächlichen Analyse (ib. No. 128) für Malakon ausgegeben hatte.

Der Vf. fand bei einer genaueren Analyse so grosse Abweichungen von Cooke's Zahlen, dass er das Mineral für ein neues hält und ihm wegen der starken Krümmung seiner Endflächen den obigen Namen (von *κυρτος* krumm abgeleitet) zugetheilt hat.

Der Kyrtilith kommt fast immer in derben Feldspath eingebettet vor, bisweilen in grösseren Zusammenhäufungen, bisweilen in einzeln vollkommen ausgebildeten Krystallen, letzteres namentlich an der Seeküste von Rockport, Mass., wo die Gänge der Einwirkung des Wassers ausgesetzt waren. Oft sind die Krystalle glänzend, aber ihr Bruch von matt braunrother Farbe. Spec. Gew. = 3,850 — 3,970.

Löthrohrverhalten: glüht blendend und verändert sich wenig in Farbe. Leicht in Borax löslich mit Eisenreaction, mit Phosphorsalz Kieselskelett.

Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt sich der Kyrtilith nur äusserst schwierig, auch bei Behandlung mit Schwefelsäure bei 210° C., dagegen vollständig durch

Schmelzen mit saurem Ammoniaksulfat oder Kalisulfat, am leichtesten mit Fluorammon. Letzteres wandte der Vf. für seine quantitativen Versuche an. Die Bestimmung des Wassers geschah durch Glühen in einem Platinrohr im Kohlensäurestrom. Die Aufschliessung von 1 wurde mit Ammoniaksulfat, die von 4 durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure und Fluorammon bewerkstelligt. Zinn und Kupfer fällte man durch Schwefelwasserstoff, Eisenoxyd mit Zirkonerde durch essigsaures Natron, letztere trennte man von einander nach Deville. Die Ceritoxide wurden durch Oxalsäure, das Uranoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Ob Eisen sich wirklich als Oxydul und Uran als Oxyd im Mineral findet, ist fraglich.

Die Zirkonerde war jedenfalls noch mit einer anderen Metallsäure verunreinigt, denn sie glühte sich im Wasserstoffstrom blau und ihre flusssaure Lösung wurde durch Zink, Natriumamalgam etc. purpurviolett. Aber eine Trennung von vermuthlich anwesender Titansäure oder Niobsäure hat der Vf. gar nicht versucht, wegen Mangel an Methoden.

Die Analyse ergab

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	26,29	26,37 *)	26,48 *)	26,18
Zirkonerde	61,33	61,00	60,00	64,60
Ceritoxide	2,24	1,80	2,19	1,40
Eisenoxydul	3,65	3,63	3,60	bei der Zr
Uranoxyd	—	1,94	2,83	1,40
Zinn und Kupferoxyd .	0,35	0,70	0,35	0,41
Spuren von Mn, Mg und F	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Wasser	4,58	4,55	4,55	4,58
	98,44	100,00	100,00	98,97

3) Analyse eines Mineralwassers von Harrogate.

Die berühmte salinische Stahlquelle Montpellier in Harrogate ist späterhin nach den Analysen Hofmann's (dies. Journ. 64, 223) mit so seltsamen angeblichen Resultaten analysirt worden, dass S. Muspratt sich zu neuen Analysen bewogen fühlte. Er stellte fest, dass in jener Quelle weder kohlensaurer Baryt noch kohlensaurer Strontian enthalten

*) aus dem Verlust.

Die im Jahre 1867 ausgeführte Analyse weicht von der (mann's aus dem Jahre 1854 so bedeutend ab, dass man eine Aenderung in den Quellbestandtheilen denken muss.

Es sind in der Imperial-Gallone enthalten Grains

	1854 nach Hofmann	1867 nach Muspratt
FeC	2,790	3,719
CaC	—	21,011
MgC	41,796	2,074
NaCl	656,838	700,500
CaCl	159,278	168,450
MgCl	35,635	81,500
KCl	11,383	6,916
BaCl	—	6,364
Si	0,947	0,438
	908,667	991,032
MnC, SrCl, NH ₃ .	Spuren	

In 1 Gallone waren

	1854	1867	
C	24,17	21,33	Kubikzoll
C ₂ H ₄	2,40	2,74	"
O	0,51	0,77	"
N	6,48	5,92	"

(Chem. News. No. 389, 1867, p. 244.)

4) Die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins

sind von V. de Luynes und A. Lionet untersucht worden (Compt. rend. t. 65, 213). Die Darstellung dieser Verbindungen wurde durch Zusammenbringen von krystallisirtem Orcin mit einem Gemisch von gleichen Aequivalenten Kali und Jodäthyl u. s. w. bewerkstelligt. Auf diese Weise haben die Vt. das Methylorcinein $C_{14}H_7(C_2H_5)_4O_4$, das Aethylorcinein $C_{14}H_7(C_4H_9)_4O_4$ und das Amylorcinein $C_{14}H_7(C_{10}H_{21})_4O_4$ dargestellt. Die ersten beiden sind flüssige, syrupartige Körper, der dritte krystallisirt nach längerem Stehen aus der Flüssigkeit. Durch Einwirkung von 2 Aequivalenten des Gemisches aus Kali und dem Jodäther auf 1 Aequivalent Orcin haben die Vt. das Diäthylorcinein $C_{14}H_7(C_4H_9)_2O_4$ und das Diamylorcinein $C_{14}H_7(C_{10}H_{21})_2O_4$ dargestellt. Beide Körper sind von syrupartiger Consistenz; das Diäthylorcinein destillirt ohne Zersetzung zwischen 240—250°. Nimmt man das Gemisch von

Jodäther mit Kali in grossem Ueberschuss, so erhält man endlich das Trimethylorcin $C_{14}H_5(C_2H_5)_3O_4$, das Triäthylorcin $C_{14}H_5(C_4H_9)_3O_4$ und das Triamylorcin $C_{14}H_5(C_{10}H_{11})_3O_4$. Das Trimethylorcin ist flüssig und destillirt unzersetzt bei 250° ; das Triäthylorcin siedet bei 265° . Höhere Substitutionsproducte als die letztgenannten konnten selbst durch einen grösseren Ueberschuss von Jodäther mit Kali nicht erhalten werden. Aus allen diesen Verbindungen konnten das Orcin und der Alkohol nicht wieder dargestellt werden.

5) Ueber das Vorkommen von Columbit im Wolfram.

Phipson hat früher nachgewiesen, dass das Wolfram von verschiedenen Fundorten bald Niobsäure bald Tantalsäure eingeschlossen enthält und dass dieselben sich durch das Löthrohr nachweisen lassen, nachdem man die Hauptmasse des Eisens, Mangans und Wolframs entfernt hat. Neuerdings (Compt. rend. t. 65, p. 419) untersuchte er ein Stück Wolfram aus der Auvergne und fand darin eine reichliche Menge von Columbit nach folgendem Verfahren, das sich auf die Unzersetzbarkeit des Columbits durch Königswasser gründet. Etwa 20 Grm. aufs Feinste gepulvertes Wolfram wurden mit heissem Königswasser behandelt und aus dem Rückstand die Wolframsäure mittelst Ammoniak ausgezogen. Der Rest wurde von Neuem mit Königswasser und Ammoniak behandelt und diese Operationen so oft wiederholt, als Ammoniak aus dem Rückstand noch Wolframsäure auszog. Es blieb ein schwarzes Pulver zurück, aus einem Gemenge von Columbit mit Quarz bestehend, wie die Analyse ergab. Unter dem Mikroskop zeigte sich das Pulver aus eckigen unregelmässigen Bruchstücken eines Minerals von tief schwarzer Farbe und durchsichtigen Quarzkörnchen zusammengesetzt. Das schwarze, schwere, in vieler Hinsicht der Steinkohle ähnliche Pulver, gab vor dem Löthrohre alle Reactionen des Columbits, der, wie G. Rose gefunden hat, mit dem Wolfram isomorph ist.

XLVIII.

Ueber die Einwirkung des Wassers und verschiedener neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker.

Von

Dr. W. L. Clasen.

Dass Rohrzucker unter Einwirkung des Wassers und der Wärme Molekularveränderungen erleide, welche den durch verdünnte Säuren hervorgebrachten gleichen, wurde zuerst von Soubeiran*) constatirt. Später zeigte Berthelot**) dass Rohrzucker mit wenig Wasser auf 100° C. erhitzt allmählich in Traubenzucker d. i. gährungsfähigen Zucker umgewandelt werde und dass diese Reaction durch das Beisein von Chlorcalcium und Chlorammonium bedeutend beschleunigt werde. Desgleichen bewies Maumené, dass Rohrzucker in Berührung mit kaltem, reinen Wasser allmählich in Traubenzucker übergehe***). Die ausführlichsten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken wir Béchamp†), der sowohl den Einfluss des reinen Wassers als auch den verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker beobachtete. Béchamp erhielt fast dieselben Resultate, wie die vorerwähnten Forscher d. h. auch er konnte nachweisen, dass kaltes Wasser den Rohrzucker allmählich in Glykose umwandle, zugleich aber kam er zu dem höchst bemerkenswerthen Resultate, dass einige neutrale Salze diese Umwandlung völlig oder theilweise verhierten. Béchamp kommt zu dem Schlusse, dass die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose hierbei wesentlich durch vor sich gehende *Schimmelbildung* bedingt werde. Meinen eigenen in Folgendem zu besprechenden Versuchen habe ich im Wesentlichen die Beobachtungen Béchamp's, auf die ich

*) Journ. de pharm. [3] 1, 469 und dies. Journ. 27, 281; Biot, Compt. rend. t. 16, 528.

**) Ann. de chim. et ph. 83, 106.

***) Transformation du sucre de canne par l'action de l'eau pure Compt. rend. t. 39, 914.

†) Sur l'influence de l'eau pure etc. sur le sucre de canne. Compt. rend. t. 40, 436; dies. Journ. 74, 495 id. l. c. 69, 433.

zurückkommen werde, zu Grunde gelegt; jedoch habe ich den Nachweis einer Molekularveränderung des Rohrzuckers, einer Umwandlung desselben in Fruchtzucker, zugleich auf andere und wohl sicherere Weise zu liefern versucht. Béchamp beschränkt sich nämlich darauf, aus der verminderten Drehung der Polarisationssebene die Veränderung zu beweisen, und da einige seiner Salzlösungen zwar eine Verminderung der Drehung, jedoch eine fast constante bewirken, so glaubt er hieraus nicht auf Fruchtzuckerbildung, sondern auf eine ähnliche rotationsvermindernde Verbindung dieser Salze mit Rohrzucker schliessen zu müssen, wie solche früher von Biot zwischen Weinsäure und Borsäure und Zucker und ganz neuerdings von Sostmann*) für ätzende Alkalien und Zucker nachgewiesen worden ist. Von der Fruchtzuckerbildung überzeugte ich mich ausser durch die beobachtete Verminderung der Drehung auch namentlich bei jedem Versuche durch den Nachweis der Fähigkeit der betreffenden Zuckerlösung die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren. Jedenfalls ist hierdurch falls eine Reduction eintritt, sicher festgestellt, dass wirklich eine Molekularveränderung des Rohrzuckers stattgefunden habe. Zugleich untersuchte ich Zuckerlösungen mit und ohne Salzzusatz nicht nur nach dem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch auf ihre Reductionsfähigkeit nach dem Erhitzen.

In keinem Falle aber wurden die Versuche von mir so lange ausgedehnt wie von Béchamp. Dieser liess die Zuckerlösungen 9 — 17 Monate lang stehen und untersuchte sie von Zeit zu Zeit. Hierbei ist eine Schimmelbildung unvermeidlich und es ist alsdann nicht mehr zu entscheiden, ob durch den reinen Einfluss des Wassers und der Salze der Zucker invertirt worden, oder ob die gebildeten Pilze als Ferment gewirkt haben. Das Maximum der Dauer meiner Versuche betrug fünf Tage und war hierbei von einer Schimmelbildung durchaus Nichts zu bemerken. Nur so schien es mir möglich ein Resultat zu erhalten, welches nicht beeinflusst sei durch die namentlich bei Zuckerlösungen so rasch vor sich gehende

*) Zeitschr. f. Rübenzuckerfabr. 16, 272.

Pilzbildung. Auf Grund dieser Versuche komme ich dann zu dem Schlusse, dass sich Rohrzucker bei Gegenwart reinen Wassers sowie einiger Salzlösungen allmählich in Fruchtzucker umwandle und zwar nicht in Folge einer Schimmelbildung, sondern wahrscheinlich in Folge einer ähnlichen Reaction, wie die der verdünnten Säuren auf Zucker ist.

Ich führe zunächst kurz Béchamp's Versuche an, um die Resultate seiner sowie meiner eigenen später folgenden Beobachtungen unmittelbar vergleichen zu können.

Béchamp's Versuche.

Die erste Notiz Béchamp's über seine Beobachtungen erschien 1855. Dieselbe beschränkte sich damals auf die Untersuchung des reinen Wassers und des Zinkchlorid und Chlorcalcium enthaltenden Wassers auf Rohrzucker. Die Grösse der Drehung wurde mittelst eines Soleil'schen Saccharometers bei 200 Mm. Röhrenlänge gemessen.

16,365 Grm. Kandis in 100 C.C. nachstehender Flüssigkeit gelöst	Drehung der Polarisationssebene					
	16. Mai 1854	17. Mai	20. Mai	15. Juni	20. Aug.	5. Febr. 1855
	15° C.	16° C.	16° C.	18° C.	21° C.	4,5° C.
Destillirtes Wasser .	23,88	23,47	22,85	22,39	17,28	7,80
Zinkchlorid	22,32	22,20	22,10	22,14	22,27	22,28
Chlorcalcium	22,34	22,15	22,10	22,08	22,14	22,28
Desgl.	22,34	22,13	22,17	22,25	22,22	22,29

Die ausführliche Abhandlung Béchamp's über diesen Gegenstand erschien 1859. In dieser berichtet er über drei Versuchsreihen, welche von ihm über den Einfluss des reinen Wassers und verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker angestellt worden sind. Die erste ist die bereits angeführte. In der zweiten Versuchsreihe sucht Béchamp den möglichen Einfluss des Schimmels durch Zusatz von arseniger Säure, Quecksilberchlorid und Kreosot zu verhindern. Nach diesen Versuchen verhindern Körper, welche die Schimmelbildung verhindern, auch die Verminderung des Drehungsvermögens. In der dritten Versuchsreihe wurde ausgekochtes und vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft bewahrtes Wasser ange-

wendet. Es entwickelte sich kein Schimmel und das Rotationsvermögen änderte sich nicht.

Alle die Versuche Béchamp's, wo sich Pilzbildungen zeigten und das sind die meisten, lassen uns über den Einfluss des betreffenden Salzes auf Rohrzucker im Unklaren, da mit dem Polarisationsapparat nicht nachgewiesen werden kann, ob nicht schon vor Eintritt der Pilzbildung eine Veränderung der Zuckerlösung begann, die dann nur durch die Pilzfermentation vollendet wurde.

Das Hauptresultat Béchamp's ist, dass kaltes Wasser den Rohrzucker nicht verändere, dass vielmehr eine solche Veränderung *blos* die Folge einer als Ferment wirkenden Pilzbildung sei.

Eigene Versuche.

Ueber die Untersuchungsmethode sowie über die Beschaffenheit der Reagentien bemerke ich Folgendes. Als Rohrzucker diente gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch reinem Zucker vorher ermittelt wurde. Die Zuckerlösungen wurden durchschnittlich ungefähr 10procentig gewählt, die angewendeten Salze wurden nur in sehr geringen Mengen zugesetzt um möglichst ein Verhältniss darzustellen, wie es in den Rübensäften vorkommt *). Als Normalmenge wurde auf 100 C.C. Zuckerlösung 0,2 Grm. Gyps angewendet und die andern Salze in einer dem Gyps äquivalenten Menge zugesetzt. Die Bestimmung des Zuckers geschah mittelst eines revidirten Ventzke-Soleil'schen Polarisationsapparates, welcher bei Anwendung von 200 Mm. langen Röhren und einer Lösung, welche in 100 C.C. 26,048 Grm. chemisch reinen Rohrzucker enthält, 100 Grad Rechtsdrehung angiebt.

Die veränderten Zuckerlösungen wurden auf ihre Reaction auf Lakmuspapier geprüft. Die Veränderung derselben wurde sowohl mittelst des Polarimeters, als auch namentlich durch ihre Reaction auf Fehling's alkalische Kupferlösung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden ca. 5 Grm. der zu un-

*) Es ist diess dadurch motivirt, dass die Untersuchungen zugleich Aufschluss über das Verhalten der Salze beim praktischen Rübenzuckerfabrikbetriebe geben sollten.

suchenden Lösung auf etwa 100 C.C. verdünnt und zwei Stunden lang mit 10 C.C. einer Fehling'schen Lösung, von 1 C.C. = 0,005 Grm. Traubenzucker entsprach, bei 70 — 80 C. erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde mittelst eines sehr verdünnten Chamäleons titirt. Der durch die Reduction gefundene veränderte Zucker wurde auf wasserfreien Traubenzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet. Die angewendete Raffinade wurde vorher stets mit Fehling'scher Lösung auf ihren etwaigen Gehalt an invertirtem Zucker untersucht. Nur wenn sich nach zweistündigem Erhitzen der blauen Lösung durchaus keine Reduction des Kupferoxyds bemerken liess, wurde der Zucker zu den Versuchen für brauchbar gehalten. Bei der Angabe der Polarisationsgrade wurde das Mittel von 3 aufeinanderfolgenden gutstimmenden Beobachtungen genommen. Der Beobachtungsfehler betrug nach verschiedenen Versuchen 0,1 bis 0,2°.

Im Ganzen wurden drei Versuchsreihen angestellt und bei diesen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen beobachtet. Die Einwirkung wurde nie länger als 5 Tage fortgesetzt, weil nach dieser Zeit stets eine Schimmelbildung begann. Bei den angeführten Versuchen wurde eine solche nie bemerkt.

Erste Versuchsreihe.

Die angewendete Raffinade zeigte im Polarimeter 98,5 p.C. $C_{12}H_{22}O_{11}$, der Rest erschien als Wasser. Beim Verbrennen des Zuckers zeigte sich kein wägbarer Rückstand. Die Lösung des Zuckers wurde bei gewöhnlicher Temperatur bewahrt. Von diesem Zucker wurden 100 Grm. in Wasser zu 100 C.C. Flüssigkeit gelöst. Die Untersuchung der Lösung ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber. ^{*)}	Gef.	Ber.	Gef.	
37,81	37,7	9,49	9,46	0,03

Zu jedem Versuche wurden nun 100 C.C. dieser Lösung verwendet und die an der Luft gestandene Lösung vor der Untersuchung wieder genau auf 100 C.C. ergänzt. Die Lö-

^{*)} Nach dem Ansatz:

$$26,048 : 100 = 9,85 : x.$$

sungen wurden in gleich grossen Bechergläsern lose mit Fließpapier bedeckt der Luft ausgesetzt. Die Versuche dieser Reihe theilen sich nach der Dauer und Art der Einwirkung in drei Gruppen:

1) Untersuchung der reinen Lösung sofort nach der Darstellung.

2) Untersuchung der Lösung nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Hierzu wurden verwandt

a) reine Lösung,

b) reine Lösung mit Gyps,

c) reine Lösung mit Gyps und Salmiak *).

3) Untersuchung der Lösung nach fünftägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendes 3—4stündiges Erhitzen im Wasserbade bei 70° R. unter Ersetzen des verdampfenden Wassers. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen war dieselbe wie unter 2) b und c.

Ich lasse die Resultate dieser Versuchsreihe hier übersichtlich folgen:

	a			b	c	d	e	f
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C. C. reine Lösung	100 C. C. + 0,2 Grm. CaS	100 C. C. + 0,2 Grm. CaS + 0,137 Grm. NH ₄ Cl	100 C. C. + 0,2 Grm. CaS	100 C. C. + 0,2 Grm. CaO, 30,2 Grm. CaO, 137 Grm. NH ₄ Cl
	Berechnet	Gefunden	Differenz	3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen			Nach 5tägigem Stehen 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	neutral	neutral	schwach sauer
Polarisation .	37,81	37,7	0,11	37,7	37,8	37,8	37,5	34,6
Rohrzucker p.C.	9,49	9,46	0,03	9,46	9,49	9,49	9,41	8,72
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,025	0,000	0,000	0,021	0,454

Zu d ist zu bemerken: der zu diesem Versuche verwendete Gyps war schwefelcalciumhaltig, daher auch anfangs

*) Zu dieser Combination veranlasste die von Stammer (Dingl. polyt. Journ. 161, 139) gemachte Beobachtung, dass man durch getrenntes Kochen von einer gyps- und einer chlorammoniumhaltigen Zuckerlösung neutrale Lösungen, durch Vermischen beider und erneutes Kochen binnen Kurzem eine stark saure Lösung erhält.

ne schwache Schwefelwasserstoffentwicklung, sowie eine geringe alkalische Reaction wahrgenommen werden konnte. Nach kurzem Kochen der Flüssigkeit wurde jedoch die Reaction erst neutral, dann schwach sauer (Stammer).

Zweite Versuchsreihe.

Die benutzte Raffinade, die ganz wie in der ersten Versuchsreihe geprüft und angewendet wurde, zeigte einen Zucker-gehalt von 99,1 p.C. Sie enthielt keinen Traubenzucker und hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand. Eine Lösung von 100 Grm. dieses Zuckers in 1000 C.C. Wasser ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
38,05	38,0	9,55	9,54	0,01

Die Versuche dieser Reihe wurden mit Ausnahme des Controlversuchs e in der Weise angestellt, dass 100 C.C. der Lösung sogleich nach der Darstellung unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln 3—4 Stunden lang bei 70 bis 80° R. erhitzt wurden, um zu sehen, ob sich in diesem Falle eine ähnliche Zersetzung zeigte, wie in den Lösungen, welche nach 5tägigem Stehen bei dieser Temperatur erhitzt wurden (Vers. L, e, f). Zur Untersuchung kamen

- 1) reine Lösung,
- 2) " " + Gyps,
- 3) " " + Gyps und Salmiak,
- 4) " " + Chlornatrium,
- 5) " " + Gyps und Chlornatrium.

Die Resultate sind folgende:

	a			b	c	d	e	f	g
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS + 0,157 Grm. NH_4Cl	100 C.C. reine Lösung 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl + 0,2 Grm. CaS
	Berechnet	Gelesen	Differenz	Sogleich 3 Stunden lang bei 70° R. erhitzt			100 C.C. reine Lösung 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	Sogleich 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
Reaction	neutral			neutral	neutral	schwach sauer	neutral	neutral	neutral
Polarisation	38,05	38,0	0,05	38,0	37,9	36,6	38,0	37,9	37,5
Rohrzucker p.C.	9,55	9,54	0,01	9,54	9,51	9,20	9,54	9,51	9,41
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,000	0,000	0,080	0,021	0,000	Spur

II. Einige Salze verhindern bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Glykose, so z. B. Gyps, Gyps und Chlorammonium, salpetersaures Kali, während andere, z. B. schwefelsaure Magnesia, dieselbe nicht vollständig zu verhindern vermögen, jedoch die Einwirkung des Wassers zu schwächen scheinen.

III. Werden mit gewissen Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden bei 70° R. erhitzt, so tritt gewöhnlich eine verhältnissmässig starke Umsetzung des Rohrzuckers in Glykose ein, so bei Gyps, salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Magnesia. — Die stärkste Einwirkung auf den Zucker zeigte hierbei Gyps und Chlorammonium zugleich enthaltendes Wasser, wobei gleichzeitig in Folge der Bildung eines sauren Salzes (da sich Ammoniak verflüchtigt) die Zuckerlösung schwach saure Reaction annahm.

IV. Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche sofort nach ihrer Darstellung mehrere Stunden bei 70° R. erhitzt wurden, zeigten nur in dem einen Falle der Combination von Gyps mit Chlorammonium eine Glykosebildung; keine Einwirkung dagegen zeigten reines Wasser, Gyps, Chlornatrium, Chlornatrium und Gyps.

V. Es scheint demnach die Annahme Béchamp's bewiesen zu sein, dass einige Salze durch „persönlichen“ Einfluss, wie er es nennt, ohne Bildung von Schimmel den Rohrzucker in Glykose umzusetzen vermögen. Jedoch ist bei kurzer Einwirkung solcher Lösungen es nicht möglich, den Nachweis der Umsetzung des Rohrzuckers mit dem Polarisator zu liefern, da die Beobachtungsfehler des Instruments grösser sind, als die Mengen entstandener Glykose. Daher kann die Anwesenheit so geringer Mengen veränderten Zuckers mit Sicherheit nur durch die Reduction der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung bewiesen werden.

VI. Die Einwirkung des reinen Wassers und der Salzlösungen auf den Rohrzucker darf nie länger als einige Tage ausgedehnt werden, weil man sonst nicht mit Sicherheit auf den Ansehluss einer Schimmelbildung rechnen kann.

VII. Vorstehende Versuche scheinen demnach gegen die

Annahme Béchamp's zu sprechen, dass bei gewöhnlicher Temperatur Rohrzucker in rein wässriger Lösung *nur* in Folge einer Fermentation durch entstandene Mycotyledonen allmählich in Fruchtzucker umgewandelt werde. Solche Zuckerlösungen enthalten vielmehr *vor* dem Eintritt jeder Schimmelbildung bereits kleine, allerdings mit dem Polarisator nicht bemerkbare Mengen von Glykose. Die Umbildung des Rohrzuckers wird wahrscheinlich nicht durch eine wahre Gährung und durch Entwicklung einer Säure unmittelbar nach entstandenem Ferment eingeleitet, da alle reinen Zuckerlösungen, nachdem sie drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten (Versuch I b, II c, III b), sich gegen das empfindlichste Lakmuspapier vollkommen neutral verhielten und doch durch die in ihnen nachweisbare Glykose bewiesen, dass die Umbildung eingeleitet sei. — Wir müssen demnach dem Wasser in diesem Falle dieselbe Rolle zuschreiben, welche verdünnte Säuren bei ihrer Einwirkung auf Rohrzucker spielen.

VIII. Ob der bei diesen Zersetzungen sich bildende Invertzucker wirklich $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, da ausser Fruchtzucker viele andere Kohlenhydrate die Fähigkeit haben, die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren.

XLIX.

Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.

Von

C. Scheibler.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der organischen Körper, welche neben dem Zucker im Saft der Runkelrüben enthalten sind, beschäftigt, habe ich auch die Untersuchung einiger der Klasse der sog. Pectinkörper angehörenden Stoffe unternommen, hauptsächlich um das Verhalten sowie den störenden Einfluss, den sie bei der Zuckerfabrikation ausüben,

über kennen zu lernen. Da diese Untersuchungen vornehmlich praktische Endziele verfolgen sollten, so hatte ich dieselben zunächst auf solche Pectinkörper gerichtet, welche, wenn einmal in den Zuckersäften enthalten, durch die bisherigen Hilfsmittel der Zuckerfabrikation aus denselben nicht mehr zu entfernen sind, die also namentlich durch Aetzkalk bei der sog. Scheidung nicht als Kalksalze gefällt werden. Hierher gehört nun besonders die Säure, welche zuerst von Fremy*) beschrieben und Cellulosesäure (*Acide cellulosique*) genannt, dann aber später als Metapectinsäure erkannt wurde. Ich verfuhr, um diese Säure zu erhalten, ähnlich wie Fremy, doch so, dass ich das Mark (Rübenpresslinge oder Diffusions-Schnittlinge) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz, ohne vorgängige Abscheidung mittelst Alkohol, sofort durch kohlen-saures Ammoniak, statt durch Oxalsäure zerlegte und die ammoniakalisch gemachte Lösung dann mit basisch essigsaurem Blei fällte etc. und die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure durch Behandeln mit kalkfreier Thierkohle von geringen Mengen Farbstoff befreite.

Die von Fremy angegebenen Eigenschaften der Metapectinsäure kann ich bestätigen, bis auf die Angabe, dass das neutrale oder basisch essigsaure Blei in den Lösungen der metapectinsauren Alkalien Niederschläge erzeuge, welche nach meinen Versuchen in neutralen Lösungen nicht erfolgen, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak. Ausserdem kann ich folgende neue Eigenschaften angeben, welche namentlich für die Praxis der Zuckerfabrikation von grossem Interesse sein dürften.

Die Metapectinsäure besitzt, trotzdem sie eine starke Säure ist, keinen sauren, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummilösung ist; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein. Sie besitzt in ihren Lösungen ein specifisches Gewicht, welches nahezu gleich ist dem specifischen

*) Compt. rend. t. 48, 202 und 49, 561; auch Chem. Centralbl. 1850, S. 4.

Gewichte von Zuckerlösungen desselben Procentgehalts, so dass wesentliche Fehler in der aräometrischen Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckersäften, welche man aus den für Zucker berechneten Tabellen ableitet, durch die Anwesenheit von Metapectinsäure nicht bedingt werden.

Eine hervorragende und praktisch sehr wichtige Eigenschaft der Metapectinsäure ist ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichtes stark zu drehen. Dies Drehungsvermögen ist stärker als das des Rohrzuckers, nur in entgegengesetzter Richtung und zwar dreht 1 Theil Metapectinsäure so stark nach links, dass dadurch $1\frac{1}{3}$ Theile des rechtsdrehenden Rohrzuckers optisch neutralisirt werden. Das Drehungsvermögen der Säure bleibt unverändert, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht, es ändert sich jedoch, sobald man sie mit starken organischen oder Mineralsäuren einige Zeit erhitzt; es nimmt alsdann schnell ab, erreicht Null und geht in Rechtsdrehung über, die ihr Maximum erreicht hat, wenn die Drehungsgrösse nach rechts der ursprünglichen Linksdrehung nahezu gleich ist. Gleichzeitig mit dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei der Einwirkung von Säuren auf die Metapectinsäure hat dieselbe eine völlige Umwandlung erlitten, denn während die ursprüngliche Säure auf alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung ohne nennenswerthe Einwirkung ist, scheidet sie nach der Behandlung mit Säuren erhebliche Quantitäten von Kupferoxydul damit aus. Man findet bei näherer Untersuchung, dass sie eine Spaltung in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleisalzen gefällt wird) erfahren hat, wonach die Metapectinsäure also der Klasse der Glykoside angehört. Der durch Spaltung entstandene rechtsdrehende Zucker (Pectinzucker) krystallisirt in schönen langen zerbrechlichen Prismen und ist nicht mit Traubenzucker identisch. Man gewinnt und trennt denselben von der gleichzeitig entstehenden neuen Säure in folgender Weise: Die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der Metapectinsäure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat

zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90 proc. Alkohol, so fällt das Barytsalz der durch Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt, der dann nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und Eindampfen der Lösung zum Syrup nach kurzem Stehen bald krystallisirt. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Zuckers, sowie der neben demselben entstehenden Säure beschäftigt, und indem ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte, will ich schliesslich nur kurz einige aus vorstehenden Thatsachen sich ergebende Folgerungen andeuten.

Man vermuthet seit lange, dass die optische Bestimmung des Zuckers in Rübensäften unter Umständen mit Fehlerquellen behaftet ist, und Bodenbender*) hat in neuerer Zeit auf die bemerkenswerthe Erscheinung aufmerksam gemacht, dass der im Laufe des Winterbetriebes einer Zuckerfabrik aus den optischen Bestimmungen sich ergebende Zuckerverlust den direct ermittelten anfangs um 0,4 bis 0,7 p.C. vom Gewicht der verarbeiteten Rüben überstieg, sich dann verringerte, und dass in der letzten Winterhälfte dann der entgegengesetzte Fall eintrat, indem 0,3 bis 0,6 p.C. Zuckerüberschuss sich ergaben. Diese Erscheinung findet ihre ungezwungene Erklärung, wenn man annimmt, dass mit dem Lagern der in Mieten aufbewahrten Rüben die anfangs unlösliche Pectose des Rübenzellgewebes in lösliche linksdrehende Metapectinsäure sich umändert, die dann mit in den Saft übergeht und die Zuckerbestimmung zu klein ausfallen lässt.

Man weiss ferner, dass die Säfte der durch längere Aufbewahrung veränderten, sog. „alterirten“, Rüben Kupferlösung zu reduciren vermögen, was gesunde Säfte frischer Rüben nicht thun. Es hat sich hierbei wahrscheinlich ein Theil der erzeugten Metapectinsäure unter Bildung des vorhin erwähnten Zuckers gespalten.

Es ist ferner bekannt, dass die optische Zuckerbestimmung unter Anwendung der Inversionsmethode bei Rübensäften und Syrupen völlig unbrauchbare, mitunter sogar durchaus confuse

*) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 17, 482.

Resultate ergibt, was nunmehr erklärlich ist, denn bei Anwesenheit von Metapectinsäure setzt sich die Rechtsdrehung vor der Inversion zusammen aus dem im Ueberschusse vorhandenen rechtsdrehenden Rohrzucker und der linksdrehenden Metapectinsäure, nach der Inversion aber ist die Grösse der Linksdrehung gleich der Differenz der Drehungen des linksdrehenden Invertzuckers und des durch Spaltung entstandenen Pectinzuckers. Hiermit in vollkommenster Uebereinstimmung stehen die in jüngster Zeit von Landolt*) gemachten Erfahrungen über die Inversionsmethode, dass in den Syrupen und Melassen der Rübenzuckerfabriken das Vorkommen solcher Stoffe, welche zunächst Linksdrehung und nach der Inversion wahrscheinlich Rechtsdrehung zeigen, mit Nothwendigkeit anzunehmen sei. Auch muss in solchen Fällen die Zuckerbestimmung mittelst Kupferlösung zu hohe Zahlen liefern, da nicht allein der aus dem Rohrzucker entstandene Invertzucker, sondern auch der durch Spaltung erzeugte Pectinzucker an der Ausscheidung von Kupferoxydul Theil nimmt, was denn auch die Landolt'schen Bestimmungen ebenfalls ergeben haben.

Die Entstehungsweise der Metapectinsäure lässt die Wichtigkeit erkennen, dass der in den Zuckerfabriken zur Verarbeitung kommende Saft möglichst frei von Rübenzellfasern (Pulpe) sei, denn diese würden bei dem Aufkochen des Saftes mit Kalk (bei der sog. Scheidung) Veranlassung geben zur Bildung löslicher metapectinsaurer Kalkerde, die nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Diess zu vermeiden oder auf ein Minimum zu verringern, wird der Technik nicht schwer werden, und die in neuerer Zeit in Aufnahme gekommene Saftgewinnung mittelst Osmose (Diffusions-Verfahren) zeichnet sich vor andern Methoden dadurch aus, dass sie die letztgedachte Bildung von Metapectinsäure völlig ausschliesst, diese Säure also nur in Folge der Verarbeitung alterirter Rüben in Diffusionssäften auftreten kann.

Ich habe bisher vergeblich nach einem Verfahren oder

*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen. Jahrg. 1867, S. 103; dies. Journ. 103, 1.

einem Reagens gesucht, um die Metapectinsäure in den Producten der Rübenzuckerfabrikation direct nachzuweisen, kann dagegen aber ein Merkmal angeben, aus welchem sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Metapectinsäure-Salzen schliessen lässt. Bekannt ist, dass die verschiedenen Producte der Zuckerfabriken sich bisweilen durchaus leicht mittelst basisch essigsaurer Bleilösung klären lassen, wie es als vorgängige Operation bei der optischen Zuckerbestimmung erforderlich ist. Diess hat wahrscheinlich seinen Grund in der Anwesenheit metapectinsaurer Salze, denn als ich wiederholt die Lösungen von Füllmassen und Rübenroh-zucker, die sich vortrefflich klären und in wenigen Minuten vom Bleiniederschlage abfiltriren liessen, absichtlich mit einer nur geringen Menge Metapectinsäure versetzte, war die Klärung nicht mehr möglich; der vom Niederschlage ablaufende Saft war trübe opalisirend, und es dauerte Stunden, bevor einige Cub.-Cent. Saft durchfiltrirten, ganz so wie diess zum Verdruss des Experimentirenden in der Praxis oft genug vorkommt.

Die Thatsache, dass die Metapectinsäure zu den Glykosiden zählt, dürfte Aufschluss geben über die Natur und Constitution der bisher mit so geringen Erfolgen studirten Pectinkörper überhaupt, sowie auch in pflanzenphysiologischer Beziehung Beachtung verdienen, da wir wissen, dass mit dem Auftreten des Zuckers in reifenden Früchten die Pectinkörper ihrer Menge nach abnehmen, dass also wahrscheinlich dieselben als die Muttersubstanzen, aus welchen der Zucker hervorgeht, angesehen werden müssen. Diese und ähnliche wichtige Fragen hoffe ich bald auf Grund weiterer bereits in Angriff genommener Versuche eingehend erörtern und mit den analytischen Daten belegen zu können.

L.

Ueber die Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

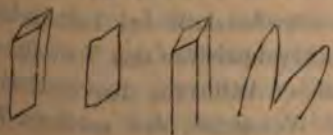
In meiner Arbeit: über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure, dies. Journ. 102, 111, sprach ich die Vermuthung aus, dass gleichzeitig eine theilweise Bildung von Ellagsäure bei Oxydation der Gallussäure mittelst Silberlösung stattfindet. Fortgesetzte Versuche, deren Resultate, was die Gerbsäure anbetrifft, ich einer späteren Mittheilung vorbehalte, haben meine Ansicht in einzelnen Prüfungen bestärkt, ohne dass ich jedoch auch hier selbst bei 70—80 Grm. in Angriff genommener Gallussäure soviel des Körpers erhalten hätte, um nach Reinigung die Identität desselben mit der Ellagsäure durch die Elementar-Analyse festzustellen. Bei Ueberlegung des Grundes über dieses schwankende und geringe Auftreten dieser genannten Säure musste ich mir allerdings sagen, dass der Weg zur Bildung von Ellagsäure minder durch die Anwendung der leicht reducirt werdenden Oxyde des Silbers oder Quecksilbers hier angezeigt ist, indem die Ellagsäure ja selbst sich nicht inactiv gegen den Sauerstoff der beiden genannten Oxyde verhält, welche Ansicht der Versuch vollständig unterstützte, als ich reine in Wasser suspendirte Ellagsäure beim Siedepunkt des Wassers mit reinem Silberoxyd behandelte, denn es bildete sich nämlich hierbei unter Dunklung des Silberoxyds und sichtbarer Gasentwicklung eine gelbliche Lösung, in welcher das reducirte Silber nebst dem Antheile des überschüssigen Oxyds so fein vertheilt war, dass es selbst bei Anwendung des besten Papiers nicht gelang, durch Filtration die wässrige Lösung von dem Antheile des Metalls und Oxyds zu trennen. Erst als die Lösung im Wasserbade verdampft und der feste Rückstand mit 90 p.C. Weingeist extrahirt wurde, resultirte eine gelbliche Lösung, welche beim Verdampfen einen amorphen hellgelben gummiartigen Rückstand hinterliess, der Leim wie Alkaloide fällte. Da es mir bei dem häufigen Auftreten von Ellagsäure

in gerbstoffhaltigen Materialien nicht ohne Bedeutung schien, die Beziehungen zu ermitteln, welche vielleicht zwischen Gallussäure und Ellagsäure bestehen, um auf diese Weise der Deutung und Abstammung letzterer in einzelnen Fällen sicher zu sein, so suchte ich ein Oxydationsmittel bei saurer Reaction der Lösung, statt die basischen Oxyde, in Anwendung zu bringen und zeigte sich die Arsensäure in diesem Falle als völlig dem Zwecke entsprechend. Erhitzt man mehrere Stunden bis nahe zum Siedepunkt eine wässrige nicht zu concentrirte Lösung von Gallussäure und Arsensäure und zwar in dem Verhältnisse von 2 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. wasserfreier Arsensäure ($2(C_4H_6O_6) + AsO_5$), so wird die anfangs klare Flüssigkeit nach längerer Zeit getrübt durch suspendirte grauefärbte Flitter, deren Menge sich mit der Dauer des Erhitzens mehrt. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser und zuletzt mit Weingeist abgewaschen.

Unter dem Mikroskope lösten sich die feinen flimmern- den Schuppen in durchsichtige Krystalle von nachstehender Form auf.



Als ein Theil derselben, bei $120^\circ C.$ getrocknet, in eine Kugelhöhre gebracht und in einem Strome von reiner trockner Kohlensäure vorsichtig erhitzt wurde, bildete sich unter theilweiser Verkohlung ein hellgelbes Sublimat und auf der noch nicht vollständig zersetzten Probe sassen lichtgelbe, lange, glänzende Spiesse, von denen ein Theil gesammelt, unter dem Mikroskope beistehende Gestalten zeigte:



In Kalilauge löste sich ein Theil der Probe mit saffran- gelber Farbe und wurde mit Salzsäure wieder in lichtgelben Flocken ausgeschieden. Die Analyse der gereinigten Sub-

stanz ergab folgende der Zusammensetzung der Ellagsäure entsprechende Resultate:

Genommen Substanz = 0,300 Grm.

Gefunden Kohlensäure = 0,6131 Grm. Wasser = 0,0552,

C = 0,1672 " H = 0,00613,

p.C. = 55,733 p.C. = 2,043.

Die Menge der auf diese Weise gebildeten Ellagsäure ist jedoch nur sehr gering gegen die zur Anwendung gekommene Menge der Gallussäure und betrug kaum $\frac{1}{30}$ der letzteren, so dass man auf diese Weise schon viele Tage die Lösung erhitzen müsste, um den grösseren Theil der Gallussäure zur Umwandlung in Ellagsäure zu bringen. Ein weit besseres Resultat und eine grössere Ausbeute wurde erzielt, als die wässerige Mischung beider in obigem Gewichts-Verhältnisse im Wasserbade zur Trockne verdampft und der feste Rückstand fein zerrieben im Luftbade nicht über 120  C. mehrere Stunden erhitzt wurde. Man erhält auf diese Art eine bräunlich gefärbte dem zerriebenen Catechu ähnliche Masse, die mit Wasser übergossen, zusammenklebt, in reicher Menge einen hellgelben in Wasser unlöslichen Rückstand von schleimiger Beschaffenheit hinterlässt, der von der Flüssigkeit durch Filtration nicht zu trennen, da die Flüssigkeit kaum vom Satze abläuft und ausserdem nie klar zu gewinnen ist durch suspendirte Ellagsäure. Die trockene Masse wurde deshalb in Folge mit 90 prctg. Weingeist extrahirt, wobei in grosser Menge ein hellgelber, aus feinen Schuppen bestehender Schleim blieb, während die weingeistige Flüssigkeit bräunlich gefärbt ablief. Nachdem der Rückstand mit Weingeist erschöpft war, wurde er getrocknet und stellt dann ein lichtgelbes leicht zerreibliches erdiges Pulver dar, welches nach der Methode von Wöhler und Merklein durch Auflösen in verdünntem Aetzkali bei Luftabschluss, F llen mit Kohlensäure, Umkrystallisiren des Kalisalzes aus Wasser und Zersetzen der heissen Auflösung durch Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Weingeist, der weiteren Reinigung unterzogen wurde. Die Sublimations-Methode, so wie das ganze Verhalten während der angeführten Reinigung liess keinen Zweifel aufkommen, dass der erhaltene Körper nicht aus-

schliesslich Ellagsäure sei, was ferner durch die Analyse der bei 120° C. getrockneten Substanz sich mit Sicherheit ergab, wie folgt:

Genommen Substanz = 0,3045 Grm.

Kohlensäure		Wasser	Ellagsäure = $C_{28}H_6O_{16}$	
Gefunden	0,6223	0,0561	C	55,63
C	0,16971	H 0,00623	H	1,99
p.C.	55,737	p.C. 2,046	O	42,38
			100,00	

Als 0,4150 Grm. der bei 120° C. getrockneten Säure fünf Stunden auf 150° C. erhitzt wurden, ergab die Wägung genau 0,4150 Grm., liess somit also keine fernere Gewichtsabnahme durch Wasserverlust erkennen.

Das weingeistige Filtrat wurde im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas von dem Arsengehalt befreit, die Lösung heiss filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Concentration gebracht und darauf an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Meist fand sich hier ein amorpher gelber Leim und Alkaloide fällender Körper, der grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit demjenigen zeigte, der durch Behandlung von Ellagsäure mit Silberoxyd resultirte und wahrscheinlich auch hier durch weitere Einwirkung der Arsensäure auf bereits gebildete Ellagsäure durch die mangelnden Berührungspunkte des trockenen Weges sich gebildet hatte, ferner fand sich hier stets noch unzersetzte Gallussäure, die jedoch durch die Anwesenheit des erwähnten amorphen Zersetzungsproducts der Ellagsäure nur bei grosser Concentration nach längerer Zeit gelb gefärbt krystallisirte und nur selten fehlte dieser Lösung ein Gehalt von Ellagsäure, die in dem mit Aether erschöpften festen Rückstand oft ungelöst zurückblieb. Bei zwei Versuchen erhielt ich in dieser Lösung aus mir noch nicht bekannter Ursache bei niedriger Lufttemperatur und langsamer Krystallisation erdig weisse dem rohen Catechin ähnliche Körner, welche unter dem Mikroskope als feine concentrisch gruppirte Nadeln sich zu erkennen gaben. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, wurden auf Leinwand gesammelt, scharf ausgepresst und vier-

mal aus Wasser umkrystallisirt. Ihre wässerige Lösung zeigte folgende Reactionen:

Brechweinstein anfangs schwache, später sich verstärkende Fällung.

Essigsaures Kupferoxyd braunrothe Lösung, später Fällung.

Essigsaures Eisenoxyd blau.

Neutrales Eisenchlorid grünliche Lösung.

Leimlösung, Alkaloide und Sublimatlösung verursachen keine Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd giebt selbst beim Reiben anfangs keinen Niederschlag, später jedoch tritt Reduction ein.

Goldlösung wird augenblicklich reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen eigelben Niederschlag, der beim Stehen missfarbig wird und graues metallisches Quecksilber ausscheidet.

Essigsaures Bleioxyd gelbliche Fällung.

Essigsaures Zinkoxyd weisse Fällung.

Essigsaurer Baryt ohne Reaction.

In Aether löst sich die Masse fast völlig auf und lässt beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder einen erdig weissen, für das unbewaffnete Auge nicht krystallisirt erscheinenden Rückstand. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die erdigen Körner farblos auf, in Kürze scheidet sich aus der sauren Lösung eine gallertartig weisse Substanz aus, die unter dem Mikroskope mit Krystallen durchsetzt ist von

beistehender Form:



Beim Erhitzen mit Salzsäure scheidet sich nach einiger Zeit in feinen Flittern Ellagsäure aus. Kalilauge löst die ursprünglichen Krystalle anfangs farblos auf, in Kürze jedoch färbt sich die Lösung tief braungelb und setzt gelbe glänzende Krystalle ab. Die genannten Körner besitzen eine grosse Menge gebundenen Wassers, so, dass sie beim Trocknen bei 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen. Die bei 100° C. getrockneten Krystalle schmelzen beim Erhitzen auf 127 — 130° C. zu einer amorphen gelblichweissen spröden

Masse; wird das Erhitzen bis zu diesem Temperaturgrade zwischen zwei Uhrgläsern ausgeführt, so bildet sich ein aus zarten Nadeln bestehendes Sublimat, die essigsaures Eisen-oxyd blau färben und unter dem Mikroskope die früher angeführten Formen zeigen. Die bei 100° C. getrocknete Masse löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, während die wasserhaltigen Krystalle schwer löslich sind. Die Analyse der durch öftere Umkrystallisation gereinigten und bei 120° C. getrockneten Substanz führte zu folgendem Ergebniss:

	I.	II.
Genommen Substanz	0,3658 Grm.	0,2529 Grm.
Gefunden Kohlensäure	0,7032 "	0,4845 "
C	0,1918 "	0,13213 "
p.C.	52,433	52,248
Wasser	0,1268 "	0,1030 "
H	0,01409 "	0,01144 "
p.C.	3,852 "	4,525 "

	I.	II.
C	52,433	52,248
H	3,852	4,525
O	43,715	43,227
	100,000	100,000

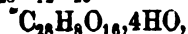
Weitere Analysen ergaben den Wasserstoff in p.C. = 4,48, 4,559 und 4,243. Will man dieser Zusammensetzung II in einer Formel Ausdruck geben, so würde die Formel:



der Analyse sich anschliessen, wie sich ergibt:

C ₁₆	96	52,174
H ₈	8	4,347
O ₁₀	80	43,479
	184	100,000

Giebt man der Ellagsäure die Formel C₂₈H₈O₁₆, so wäre die der Gallussäure C₂₈H₁₂O₂₀ oder



wo aus der Gallussäure durch Oxydation von 2H und Austritt von 6(HO) Ellagsäure sich bildete.

Die Ellagsäure ist bekanntlich ein nie fehlender Bestandtheil des Tannins und dürfte nach Mittheilung dieser Resultate kaum ein Zweifel mehr bestehen, dass sie aus der Gallussäure des Tannins entstanden ist. Man findet sie auch in

nicht unerheblicher Menge in dem mit Aether, Weingeist und Wasser erschöpften Rückstande der Galläpfel bei Behandlung derselben mit verdünnter Kalilauge und Kohlensäure, meist von Pectinsäure begleitet, welche letztere ihre Ausscheidung oft verzögert und erschwert. Genannte Säure ist in einer gerbsäurehaltenden Lösung viel löslicher als in Wasser und wird durch Säuren, wie z. B. Salzsäure in Gemeinschaft mit ihrem Lösungsmittel aus neutraler Lösung schon ausgeschieden. Aus diesem Grunde findet sie sich auch in dem mit Salzsäure vereinigten und praecipitirten Tannin vor. Allein die Ellagsäure ist nicht nur ein Bestandtheil der Galläpfel, sie kann auch aus dem kalten, wässrigen Auszuge der Eichenrinde in geringer Menge gewonnen werden, denn lässt man eine so kalt bereitete Infusion der Eichenrinde an einem mässig warmen Orte stehen, so kommt dieselbe bald unter Trübung und Entwicklung von Kohlensäure in Gährung, klärt sich jedoch nach Verlauf von mehreren Tagen und setzt ein gelblich weisses Sediment ab, welches fast ausschliesslich aus Ellagsäure besteht. Heiss bereitete Auszüge der Eichenrinde kommen nicht in Gährung, da in ihnen durch die Temperatur das Gährung erregende Ferment verändert ist, sie setzen aus diesem Grunde auch keine Ellagsäure ab, sondern verändern sich beim Stehen an der Luft nur unter Schimmelbildung. Ob die Ellagsäure in diesem Falle ein Product der Gährung oder hier nur als Educt ausgeschieden wird in so ferne ein in dem kalten Auszuge enthaltener Körper durch die Gährung zersetzt wird, der ihr als Auflösungsmittel diene, dieses wage ich zur Zeit noch nicht zu entscheiden. Der sogenannte Mut der Gerber oder der schleimige Ueberzug, welcher die nach der Methode der sauren Gerbung aus den Gruben kommenden lohlgaren Felle überkleidet ist nach schon vor mehreren Jahren von mir, in Gemeinschaft mit meinem früheren Assistenten Herrn Friedr. Wendling, ausgeführten Untersuchungen vorzugsweise Ellagsäure. Wenn nach Erfahrung dieser Mut sich bei der süssen Gerbung nicht gezeigt hat, so kann der Grund nur in dem Nichteintreten der Gährung vermöge der Auslaug-Temperatur hier zu suchen sein, gerade wie bei dem erwähnten kalt und heiss bereitetem Auszuge der Rinde. Ist

es somit nach vorstehender Mittheilung erlaubt die Ellagsäure für ein Product der Gallussäure zu halten, so kann nicht minder der Schluss zugegeben werden, dass in der Eichenrinde gerade wegen des Auftretens der Ellagsäure bei Gährung ihres kalt bereiteten Auszuges, in einem gewissen Stadium eine grössere Menge von Gallussäure vorhanden sein muss selbst wenn deren Gegenwart in den älteren Rinden zur Zeit oft zweifelhaft erscheint. Noch erwähne ich hier die Eigenschaft der Gallussäure in einer wässrigen Lösung bei Gegenwart von Salzsäure viel weniger löslich zu sein, als in reinem Wasser, denn versetzt man 1 Vol. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten wässrigen Lösung von Gallussäure mit 1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., so bleibt die Mischung anfangs klar, nach 12 Stunden und oft kürzer beginnt jedoch die KrySTALLISATION am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit und der allergrösste Theil der in Lösung gewesenen Gallussäure scheidet sich in wasserhellen, derben deutlich 6seitigen Säulen ab. Fein vertheiltes metallisches Zink (Zinkstaub) wird von der Gallussäure unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von gallussaurem Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter in der Wärme, angegriffen und kann die Gallussäure aus warm gesättigten Lösungen durch Zinkpulver vollständig auf diese Art entfernt werden.

LI.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. Bolley.

1) Der Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide.

Es ist meines Wissens die Frage noch niemals genauerer Untersuchung unterworfen worden, wie sich in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme die Rohseide zur entschälten Seide verhält; ob der *Seidenleim*, der das Fibroin überkleidet und möglicherweise aus demselben bald nach der Fadenbildung sich gebildet hat, oder der Kern des Fadens, das *Fibroin*, das

bekannte, mächtige Anziehungsvermögen gegen die Luftfeuchtigkeit besitze. Ich veranlasste deshalb Herrn Suida aus Tannwald in Böhmen zu einigen Versuchen, die hierüber Entscheidung bringen sollten. Die Ergebnisse sind ganz unzweideutige.

Ein Quantum roher und ein ähnliches sorgfältig entschälter Seide wurden, nachdem sie mehrere Tage nahe beisammen und unter ganz gleichen Umständen in einem kühlen Raume gelegen hatten, jedes für sich abgewogen, einem Strome getrockneter Luft ausgesetzt und unter Ausschluss der Möglichkeit der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit wieder gewogen.

Die Rohseide nahm um 9,99 p.C.,

die entschälte Seide „ 9,24 p.C. ab.

Nach längerem Liegen der beiden ganz trockenen Proben an feuchter Luft wurden sie wieder gewogen.

Die Rohseide zeigte eine Zunahme von 12,586 p.C.

die entschälte „ „ „ „ 12,490 p.C.

Durch die Entschälung, das ist die Entfernung des Seidenleims, verliert die Seide demnach nichts an ihrer hygroskopischen Eigenschaft; es ist das Fibroin, oder vielleicht dieses und mit ihm gleichzeitig der Seidenleim, an das sich diese Eigenschaft knüpft.

2) Zinnsalzverfälschung.

Die Untersuchung eines vom Fabrikanten als ganz rein bezeichneten Zinnsalzes, das einer Rothfärberei geliefert und wegen zweifelhafter Resultate mir zur Untersuchung übergeben war, erwies folgende Zusammensetzung:

Zinnchlorür	66,23 p.C.
Schwefelsaure Magnesia	16,96 „
Wasser	16,81 „
	100,00 „

Das Ansehen des Salzes war ganz normal, es liess nicht zweierlei durch das Auge darin unterscheiden.

3) Zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in Seifen,

ird von Gottlieb*) die Unlöslichkeit der fettsauren alkalischen Erden in Aether empfohlen. Er selbst nennt das Mittel in nur annähernde Resultate lieferndes; begreiflich weil die sauren Salze der alkalischen Erden in Aether keineswegs löslich sind, wenn das auch bei stearin- und palmitinsäuren Salzen dieser Basen der Fall ist. Das Verfahren ist überdiess umständlich, da durch Fällung einer Seifenlösung mit den löslichen Salzen von Kalkerde oder Baryterde, Auswaschen und Trocknen zuerst das Präparat dargestellt werden muss, aus dem man das freie Neutralfett ausziehen soll.

Herr Perutz aus Teplitz unternahm nach meiner Anleitung einige Versuche über die Löslichkeit von gewöhnlicher Natronseife in *Benzol* und *Petroleumnaphta*. Die Löslichkeit der Natronseife in diesen flüssigen Oelen ist so gering, dass man sich dieser Mittel mit Vortheil zu dem fraglichen Zweck bedienen kann. Man hat nur Sorge zu tragen, 1) dass die Seife durch Trocknen bei 100° den grössten Theil ihres Wassers verloren hat, ehe man sie in die Flüssigkeit bringt, und muss 2) sich die beiden Producte, wie sie im Handel vorkommen, umdestilliren und vom Benzol wie von der Petroleumnaphta nur den Theil verwenden, welcher unter 85—86 p.C. übergeht. Letzteres darum, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbad nicht etwa Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben, die erst bei höhern Temperaturen sieden und beim Abwägen sich zu dem ausgezogenen Fette summiren.

Wie gering die Löslichkeit der Seife in diesen Flüssigkeiten ist, geht aus dem Folgenden hervor.

11,3 Grm. Marseiller Seife wurden mit Benzol, unter Vor-sorge, dass das Verdampfte verdichtet immer wieder zurück-laufen musste, längere Zeit gekocht. Es blieb nach dem Fil-triren und Abdampfen des Benzols 0,145 Grm. = 1,2 p.C. zu-rück. Die Asche dieses zurückgebliebenen Theils betrug 0,002 Grm., was nahezu 0,015 Seife entspricht. Es war von

*) Polizeilich-chemische Skissen, 1853.

der Seife. somit 1,3 pro mille an das Lösungsmittel übergegangen, das übrige Gelöste war unverseiftes Fett.

Von einer aus Oelsäure mit Natronlauge und Aussalzen selbst dargestellten Seife wurden 8,197 Grm mit Petroleum-naphta gekocht.

Es zeigte sich darin gelöst 0,012 Grm. = 0,15 p.C. ohne jeden Aschengehalt.

Etwas mehr gelöst wurde in Benzol, nämlich von 7,314 Grm. Seife 0,02 Grm. = 0,27 p.C. mit einem Aschengehalt von 0,001 Grm.

Eine ebenfalls selbstgemachte Stearinseife aus Stearinsäure und Natron, ähnlich behandelt, ergab Folgendes: 6,735 Grm. derselben gab 0,003 Grm. Gelöstes = 0,05 p.C. ohne alle Asche.

4) Notiz zur Kenntniss der Curcuma.

Zweifelnd, dass der Körper, den Prof. Vogel jun. *) als reines Curcumagelb beschreibt, constante Eigenschaften und Zusammensetzung habe, übertrug ich zweien Practicanten des technisch-chemischen Laboratoriums des schweizerischen Polytechnikums, den Herrn Suida von Tannwald in Böhmen und Herrn Daube von Altona, die Untersuchung dieser Fragen. Es hat sich bei der Bearbeitung derselben immerhin Einiges ergeben, was zur Beurtheilung des bisher Bekannten beitragen kann. Ich theile desshalb die gewonnenen, wenn auch noch nach mancher Seite hin mangelhaften Ergebnisse mit.

Bei den ersten Versuchen der Reindarstellung nach einer Methode, die der von Vogel angewendeten sehr ähnlich ist, zeigten alle Präparate einen nicht entfernbaren, starken ätherischen Geruch.

Es wurde desshalb bei neuen Darstellungsversuchen reinen Materials damit begonnen, die gepulverte Wurzel durch Kochen mit Wasser in einer grossen Retorte von dem flüchtigen Körper, der ihr den bekannten Geruch erteilt, zu befreien. Auf den Boden der Retorte wurde während der gan-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 44, 297.

zen Destillationszeit ein Wasserdampfstrom geführt und die Retorte von Aussen nur mässig erwärmt, um das Festsitzen und Anbrennen des Pulvers zu verhindern. Das Destillat wurde in einer Florentiner Flasche aufgefangen. Die auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen wurden gesammelt und in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Bei der Destillation bemerkt man die ersten übergehenden Tropfen schon bei $130 - 135^{\circ} \text{C.}$ Grössere Mengen des flüchtigen Körpers gehen zwischen 220 und 250°C. über. Bei 250°C. kocht er; wenige Grade über 250° tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Geht man mit der Erwärmung nicht über $230 - 245^{\circ} \text{C.}$, so bleibt ein zäher, bräunlicher, terpentinartiger Körper von scharfem Geruche zurück. Der zwischen 230 und 250°C. aufgefangene Theil des Oeles wurde einer Analyse unterworfen. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	79,380	79,510	79,445
H	9,918	9,768	9,893
O	—	—	10,712
			100,000

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$, welche Formel erfordert

C	79,4
H	9,9
O	10,6

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ erfordert

C	80,000
H	9,033
O	10,606

Passt die erstere besser, so erscheint sie wegen der ungradzahligen Wasserstoffatome unzulässig. Die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ ist die dem *Carvol* und *Thymol* zukommende. Wenn in dem vorliegenden Oele der Curcumawurzel ein etwas höherer Wasserstoffgehalt gefunden wurde, so möchte das daher rühren, dass neben dem sauerstoffhaltigen Oele ein sauerstofffreies in der Wurzel enthalten ist. Wahrscheinlich wird diese Annahme dadurch, dass das Oel einen Bestandtheil enthält,

der schon bei 130° C. übergeht. Der sauerstofffreie Theil des Kümmelöls geht ebenfalls bei weit niedrigerer Temperatur über. Ein kleiner Theil des sauerstofffreien Oeles, bei dem analysirten zurückgeblieben, musste die Vermehrung des procentischen Gehaltes an Wasserstoff zur Folge haben. Zu nochmaliger Rectification reichte das Material nicht aus. Um die Annahme, das untersuchte Oel sei isomer mit dem Carvol, näher zu begründen, dürfte vielleicht sein Verhalten gegen weingeistige Lösung von Schwefelammonium angeführt werden. Das Carvol gibt nach Varrentrapp mit dieser Lösung eine krystallinische Masse. Ich brachte eine kleinere, mir noch zu Gebote stehende Menge des Curcumaöles mit derselben Lösung zusammen, und erhielt bald einen ganz ähnlichen, starren, krystallinischen Körper.

Der Geruch des Curcumaöles, — analog mit Carvol, *Curcumenol* zu nennen — ist gewürzhalt, ziemlich stark, hat eine entfernte Aehnlichkeit mit Wurmsamenöl; dagegen hat derselbe wenig gemein mit dem Geruch der Curcumawurzel.

Nach dem Pressen des Wurzelpulvers und Trocknen wurde es mit kochendem Alkohol von 90 p.C. ausgezogen. Das Extract, nach der Filtration von Alkohol befreit, hinterliess eine braune Masse, die, mit Aether behandelt, an diesen eine orangerothe Farbesubstanz abgab. Dieser Weg zur Darstellung des Curcumagelb ist ganz der von Vogel jun. eingeschlagene. Durch Lösen des festen Rückstandes der ätherischen Lösung in Alkohol, Fällen mit Bleizucker, Auswaschen, Vertheilen des Niederschlags in Wasser, Zerlegen durch einen Strom Hydrothiongas, Filtriren, Trocknen und Ausziehen mit Aether erhielt Vogel den Körper, den er für reines Curcumin hält.

Er beschreibt ihn als in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich, zimmtbraun, und bei 40° C. *schmelzend*.

Bei Einhaltung des Vogel'schen Verfahrens, mit dem Unterschiede jedoch, dass partielle Fällungen zuerst mit weingeistiger Bleizucker-, zuletzt mit Bleiessig-Lösung vorgenommen wurden, ergaben sich Niederschläge, die in ihrer Färbung verschieden waren. Die ersten waren reiner gelb, die letzten

eher orangefarben. Während die letzten Fällungen einen im Oele ähnlichen Geruch zeigten, waren die ersten geruchlos.

Die Niederschläge wurden sämmtlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und der auf dem Schwefelblei niedergeschlagene Wasserstoff ausgezogen.

Während der Rückstand des Auszuges der ersten Bleifällung rein gelb war, waren der 4te und 5te orangefarben. Die ersten waren harte und spröde Körper. Der erste aber schmolz bei 97°, der zweite bei 95°, der dritte bei 89°, der vierte bei 88°, der fünfte bei 48° C.

Es wurden die drei ersten nochmals gelöst und die Lösung auf die beschriebene Art nochmals zu mehreren Bleifällungen benutzt. Diese zerlegt, lieferten nun Farbsubstanzen von ebenfalls verschiedenem Schmelzpunkt. Diejenige aus der ersten Fällung schmolz bei 100° C. Bei nochmaliger Darstellung des Farbstoffes wurde ein Körper aus dem ersten Niederschlag erhalten, der erst bei 120° C. schmolz. Dieser Körper wurde analysirt und mit folgendem Resultate:

	I.	II.	Mittel
C	69,095	69,04	69,07
H	6,330	6,56	6,40
O	—	—	24,53

Obschon keinerlei Garantie vorliegt, dass dieser Körper rein sei, geht doch aus der Untersuchung hervor, dass der Weg der Reindarstellung des Curcumins, den Vogel j. einschlug, unzureichend ist. Einige der aus späteren Niederschlägen abgeschiedenen Körper von niedrigerem Schmelzpunkt ergaben grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Vogel's Curcumagelb enthält 68,6 Kohlenstoff und 7,4 Wasserstoff, stimmt also auch aus dem Grunde der Zusammensetzung nicht mit dem Obigen überein.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man durch häufig wiederholte, partielle Fällungen zu einer Substanz gelangen könne, die constante und charakteristische Eigenschaften hat. Die Herren Daube und Suida mussten auf diess Ziel, wegen Ablaufens ihres hiesigen Aufenthaltes, verzichten.

5) Eine neue Farbdroge,

aus dem Westen Afrika's, dem Mündungsgebiet des Senegal kommend, wurde mir von einem Fabrikgeschäfte des Kantons St. Gallen mit der Notiz zugeschickt, es werde diese Substanz von den Bewohnern des genannten Ursprungsortes zum Blaufärben benutzt und zugleich der Wunsch ausgesprochen zu untersuchen, woraus sie bestehe, und welche Aussicht auf Anwendung sie etwa in der Färberei bei uns finden könne. Dieser Körper bestand aus Kugeln von der Grösse einer kleinen Orange, die äusserlich bräunlich- innen blaugrün und sichtbar durch Zusammenkneten zerriebener Blätter und anderer Pflanzentheile geformt worden waren. Der sehr kräftige Geruch hat auffallende Aehnlichkeit mit demjenigen des chinesischen Thee's. Vergebens suchte ich in den mir zugänglichen Handbüchern der Waarenkunde nach diesem Stoffe.

Wasser und Weingeist zogen wenig aus. Mit verdünnter Natronlauge wurde eine schmutzig grünliche Flüssigkeit erhalten, die in offenen Schalen an der Luft stehend, ein blaues Pulver absetzte, das sich unzweifelhaft als *Indigo* erwies. Zu einer einigermaßen zuverlässigen Bestimmung des Gehaltes an reinem Indigotin, hätte es grösserer Menge der Droge bedurft.

6) Braunstein von Romanèche

wurde wegen eines grossen Barytgehaltes zur nähern Untersuchung dem I. Assistenten des chem.-techn. Laboratorium, Herrn Tuchschnid, übergeben.

Die Analyse ergab:

Fe_2O_3	0,38
BaO	16,49
Mn_2O_3	15,81
MnO_2	63,90
HO	0,78
In HO unlöslich	1,42
	<hr/> 97,78

Der durch Titriranalyse bestimmte Gehalt an wirksamem Sauerstoff wurde zu 12,49 p.C. gefunden. Aus diesem Werthe wurde das Verhältniss von MnO_2 zu M_2O_3 in dem vorher in

gewöhnlicher Weise bestimmten Gesamtgehalte an Mangan berechnet.

Der Verlust an Feuchtigkeit wurde durch Trocknen bei 110° C. bestimmt. Die nicht unbedeutende Differenz 100 bis 97,78 muss aus unvollkommener Entwässerung, vielleicht der Gegenwart von $\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{HO}$, erklärt werden.

An Wasser, auch kochendes, gibt dieser Braunstein nichts ab. Wird derselbe gepulvert und *geglüht* und dann mit kochendem Wasser behandelt, so zeigt dasselbe stark *alkalische Reaction*. Diese Beobachtung hat insofern Bedeutung, als sie einigen Aufschluss gibt über die Rolle, die das BaO in dem Mineral einnimmt. Es scheint dasselbe an MnO_2 gebunden, und mit der Zerstörung von MnO_2 frei zu werden.

7) Ueber einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder.

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die früher oft gehörte Klage, dass das Paraffin sich nicht an der Stelle fetten Oeles zu Oelbädern gebrauchen lasse, weil es nach kurzer Zeit gänzlich denaturire, d. h. in eine Substanz umgewandelt werde, die bräunlich, weich aber bei den zu erzielenden Temperaturen nicht mehr flüssig sei u. s. w. Ich habe zu der Arbeit, die ich zusammen mit meinem I. Assistenten, Herrn Tuschmid, ausführte, Paraffin von Weissenfels, von dem ich überzeugt war, dass es keinerlei Zusätze enthielt, gebraucht, und wir haben uns zuerst zu der Untersuchung des erwähnten Umwandlungsproductes und einiger mit dessen Bildung zusammenhängenden Fragen gewendet.

Das genannte Paraffin hat einen Schmelzpunkt von 53° C. Seine Elementarzusammensetzung habe ich früher gefunden, zu 85,61 p.C. Kohlenstoff und 14,69 p.C. Wasserstoff, wodurch die Uebereinstimmung mit den verschiedenen natürlichen und künstlichen Paraffinen festgestellt ist.

Um zuerst die angeführte Veränderung durch Hitze zu constatiren, wurden etwa 10 Grm. desselben in einem Reagenscylinder etwa 8 Tage lang auf 150° C. erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit wurde allmählich braun, verminderte

sich und es blieb zuletzt ein brauner, zäher, teigartiger Körper. Beim Erwärmen einer grösseren Menge Paraffin in einer flachen Schale und Erhalten auf der angegebenen Temperatur, erfolgte die Veränderung viel schneller. Während das Paraffin erst bei einer Temperatur nahe 300° C. in's Sieden kam, war bei diesem Versuche schon unter 150° ziemlich starke Verdampfung zu bemerken, und der braune Rückstand betrug nur etwa die Hälfte des Gewichtes des angewandten Paraffins. Die braune Masse gab, zuerst mit 95procentigem, zuletzt mit absolutem Alkohol bei Kochhitze behandelt, vieles ab, das, aus dem Alkohol durch Verdunsten wieder abgeschieden, sich als unverändertes Paraffin zeigte. Der Rest löste sich weder in Alkohol noch in Aether, sehr wenig in Benzol, wenig in kochenden, alkalischen Laugen und nicht in Säuren. Dieser Körper ist dunkelbraun, weich, kautschukartig elastisch, wird bei 100° C. gelatinös, kommt aber auch bei stärkerer Erwärmung nicht in eigentliches Schmelzen. Die Elementaranalyse ergab:

I. von 0,3729 Grm. Substanz	0,955 Grm. CO_2 u.	0,343 H_2O
II. „ 0,383 „ „	0,984 „ „	0,349 „

Diess beträgt:

	I.	II.	Mittel
C	69,99	70,09	70,040
H	10,29	10,18	10,253
O	19,72	19,73	19,725

Eine Formel für diese Substanz aufzustellen hätte vor der Hand keinen Sinn; genug dass aus der Analyse deren Entstehung durch Sauerstoffaufnahme hervorgeht.

Dass der Luftberührung die wesentlichste Rolle bei der Bildung der braunen Substanz zukommt, wird noch durch zwei andere Versuche dargethan.

Paraffin in einer geschlossenen Glasröhre mehrere Tage hindurch auf $150 - 200^{\circ}$ C. erhitzt, veränderte sich nicht. Paraffin aus einer nicht zu geräumigen Retorte umdestillirt, liess nur wenig bräunlichen Rückstand und noch viel unbedeutender fiel derselbe aus beim Umdestilliren in einem Strome Kohlensäure.

Für die Frage der Tauglichkeit des Paraffins an der

Alle des Oeles zu Bädern geht aus dem Obigen hervor, dass der Uebelstand, der von allgemeiner Anwendung desselben zu dem Zwecke abhielt, beseitigt werden kann, wenn für Luft-haltung, also Festeinsetzen des zu erwärmenden Gefässes das äussere Gefäss gesorgt wird.

Es ist, soweit mir bekannt, bis jetzt die specifische Wärme Paraffins noch niemals untersucht worden. Dass sie unter Eigenschaften, die den Substanzen, welche zu solchen Bädern dienen sollen, zukommen, in vorderster Linie steht, bedarf keiner Explication. Man scheint angenommen zu haben, sie reihe sich in dieser Beziehung zu den fetten Oelen. Es könnte aber auch anders sein, deshalb wurde diese Eigenschaft untersucht.

Das sogenannte Paraffin ist, wie auch durch das unten folgende aus neuen Gesichtspunkten dargethan wird, ein Gemenge verschiedener Körper, und hat deshalb wechselnde Eigenschaften. Eine Bestimmung zu exacten, wissenschaftlichen Zwecken wäre deshalb bedeutungslos. Darum wurden bei der Bestimmung der specifischen Wärme durch die Mischungsmethode einige kleinere Cautelen und Correctionen, auf das Resultat einigen, wenn auch nicht bedeutenden Einfluss haben können, ausser Acht gelassen; ebenso blieb unberücksichtigt das Verhalten in höher liegenden Temperaturen. Diese Bestimmung spricht daher, das sei ausdrücklich bemerkt, nur den Werth einer technischen Verwendung an.

In drei Versuchen wurde höher erwärmtes Paraffin mit Wasser, das wenigstens bis zum Schmelzpunkt des Paraffins erwärmt worden war, schnell gemischt und die Temperatur, das Wasser dadurch annahm, bestimmt.

Es ist

A = das Gewicht des Wassers, in welches das Paraffin geschüttet wird,

t = Temperatur des Wassers vor der Mischung,

t' = Temperatur des Wassers nach der Mischung,

T = Temperatur des Paraffins,

M = Gewicht der angewandten Substanz.

Es war in:

	I.	II.	III.
M =	14,358 Grm.	11,875 Grm.	15,480 Grm.
A =	154 "	153 "	170 "
t =	53° C.	64° C.	52° C.
T =	133° C.	166,5° C.	155,5° C.
t' =	60° C.	69° C.	58,5° C.

$$\text{Nach der Gleichung } S = \frac{A \cdot (t' - t)}{M \cdot (T - t')}$$

wurde erhalten in:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } 0,709 \\ \text{II. } 0,661 \\ \text{III. } 0,679 \end{array} \right\} \text{Mittel} = 0,683.$$

Die specifische Wärme des Paraffins stellt sich demnach ziemlich hoch. Es muss ihm dieser Eigenschaft wegen, verbunden mit dem hohen Siedepunkt, die Tauglichkeit zur gleichmässigen Erhaltung von Temperaturen zwischen 100° und etwa 250° C., welche bei chemischen Operationen vielfach nöthig sind, vollkommen vindicirt werden.

Die Constitutionsfrage des Paraffins ist bis jetzt von den Chemikern als eine Art *Noë me tangere* angesehen worden. Hinsichtlich der Elementarzusammensetzung desselben scheint man sich ziemlich allgemein dahin geeinigt zu haben, dass sie = $C_n H_{2n}$ sei. Wenigstens scheinen Anderson's*) Bedenken gegen diese Formel und die Meinung, es seien die Paraffine vielleicht Körper von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$ nicht Eingang gefunden zu haben.

Dass das Paraffin aus einem Gemenge polymerer Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n}$ bestehe, hat Filipuzzi**) dadurch wahrscheinlich zu machen gesucht, dass er Paraffin von Glasgow, das bei 55° C. schmolz, in Weingeist aufnahm und einer fractionirten Krystallisation unterwarf, wobei sich zeigte, dass die verschiedenen Portionen, die sich aus der alkoholischen Lösung ausschieden, die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Schmelzpunkte hatten, die von 45—58° C. auseinander lagen.

Die Erscheinung, dass das Paraffin bei den beschrie-

*) Dies. Journ. 72, 379.

**) Dies. Journ. 68, 60.

150° C. zu verdampfen an-
elung der Frage der Eigen-
estillation erhaltenen, ver-
tion wurde in einem Strome
nommen. Das bei 150° C.
g; der Schmelzpunkt dieser
ing ziemlich viel über; der
nd der Rückstand bei 53,5° C.
ab bei einer Temperatur von
n Schmelzpunkt 45° C., der
olz bei 54° C. Die grösste
übertreiben. Dieses Destillat
° C., der bräunliche, geringe
C.

gewonnen wurde (Schmelz-
mentaranalyse unterworfen.
n. Wasser und 0,6790 Koh-

ten

,20

,81

H entspricht, und auf die

htungen hervor, dass in dem
erstoffe (C_nH_{2n}) vorkommen,
ukommen, und dass den Pro-
uch der höhere Schmelzpunkt

raffin kommen verschiedene
lamit nicht gerade behauptet
sich darin finden. Es kann
ll sein, wie es Brodie*) bei
Cerotens beobachtete, dass
offe von niedrigen Schmelz-
bin aber, wenn solche Zer-
r bei den sogenannten Paraf-
diese bei der Darstellung des

80.

Theers aus Braunkohle, Torf, Boghead etc. eintretend anzunehmen, wobei höhere Hitzegrade stattfinden als bei dem Umdestilliren. Und selbst zurück in die Vorgänge im Erdinnern, durch welche Petroleum, Asphalt, Boghead u. s. w. gebildet werden, kann man sich diese Erzeugung verschiedener Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} versetzt denken, da, wie ich früher zeigte, das Paraffin in einigen Gebilden dieser Art wenigstens (Boghead) präexistirt.

Die Berthelot'schen *) Untersuchungen über das Verhalten einiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe, namentlich des Acetylens C_2H_2 in der Hitze liefern neue Belege von der Wandelbarkeit der Atomengruppirungen der Kohlenwasserstoffe in höheren Temperaturen. Wie mannigfaltig und anscheinend widerspruchsvoll diese Erscheinungen sind, und wie sehr sie eingehenderen Studiums bedürfen, springt hinlänglich in die Augen, wenn man nur ein Hauptmerkmal der Berthelot'schen und Brodie'schen Untersuchungen herausgreift. Ersterer erhielt aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen flüssige und feste, aus C_2H_2 z. B. C_8H_8 , aus Benzol einen festen Körper u. s. w. Letzterem zerfiel das feste, bei 57° C. schmelzende Ceroten in flüssige Kohlenwasserstoffe, die schon bei 75° C. anfangen zu verdampfen. Die Andeutung dieser entgegengesetzten Wirkungen verliert, wie ich denke, nichts an Interesse durch den Umstand, dass die Körper, die Brodie untersuchte, einer anderen Reihe von CH angehören, als die Mehrzahl der von Berthelot untersuchten.

Ich unterlasse die näher eingehende Betrachtung dieser ihrer Entwirrung harrenden Erscheinungen und beschränke mich auf eine Hindeutung technischer Art: Ob nicht bei dem Vorkommen von Paraffinen, die bei niedriger Temperatur schmelzen und darum geringern Werth haben, ein Verbesserungsmittel, in deren fractionirtem Umdestilliren gegeben ist, ob nicht vielleicht sogar deren Bildung vermieden werden kann durch zweckmässige Leitung der Temperatur beim Theermachen?

*) Compt. rend. t. 62, 905 u. 947.

der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht?

Die Frage dieser Erscheinung folgender Wider-
spruchweislich.

*) berichtet in der Publication seiner Unter-
suchung Pyrogallussäure und einige der adstringiren-
den welche sie liefern“, wie folgt:

„Eine Quantität Sumach mit heissem Wasser
und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft.
Der Extract wurde der trockenen Destilla-

tion übergehende Flüssigkeit gab zwar
Pyrogallussäure, sie enthielt aber offen-
bar sie alle ihre charakteristischen Reac-
tionen. Krystallisation der Pyrogallussäure war
in brenzliche Oel und andere Unreinig-
ungen. Es schien demnach nicht unwahr-
scheinlich Sumach Gallussäure enthalte, und dass
der Gerbstoff dem aus Galläpfeln ähnlich
wie nun den Sumach auf Gallussäure.

Sumach wurden nun wiederholt mit
filtrirt. Der in der Flüssigkeit vor-
handene durch eine Auflösung von Leim
seine Quantität war sehr beträchtlich.
Die konsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde
behandelt, der grösste Theil des Alkohols
abstand auf die Seite gestellt. Als
nichts auskrystallisirt war, wurde die
im Wasserbade zur Trockne verdampft
baren Gefässe mit Aether behandelt.
Die verdunsteten des Aethers zeigten sich
Kristalle, die nach dem Behandeln mit
alkoholisiren farblos wurden und ganz
das Verhalten der Gallussäure zeigten.
„Sie viel Pyrogallussäure.“
Die Ergebnisse.

R. Wagner*) in Würzburg spricht sich in sehr positiver Weise und in ganz anderem Sinne über die gleiche Sache aus. Seine Worte sind:

„Es giebt im Pflanzenreiche zwei Arten von Gerbsäuren, nämlich eine *pathologische* und eine *physiologische*.

„a) Die *pathologische* Gerbsäure, gewöhnlich *Tannin* genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species *Quercus* und *Rhus* nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stichs der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von *Quercus infectoria*, *Q. cerris*, *Q. austriaca*, *Q. ilex*, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knopperrn bekannten, aus dem Saft der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchthecher, wie man früher annahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen und japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse (*Aphis*) auf zwei Sumacharten, der *Rhus javanica* und *Rh. semialata*, hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in anderen *Rhus*arten, in der Eichenrinde, im chinesischen Thee sich finde, beruht, wie ich gefunden habe, auf einem Irrthum.

„Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsproduct Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glykose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallussäure ($C_6H_6O_3$) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässrigen Lösung, ist aber nicht geeignet, Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen.

„b) Die andere Art der Gerbsäure — sie sei *physiologische*

*) Dies. Journ. 99, 294.

liejenige, die in den Gerbmateria-
entlich in der Eichen-, Fichten-,
Bablab, der Valonea, den Dividivi-
von *Rhus typhina* und *Rh. coriaria*)
athologischen Gerbsäure dadurch
e durch Gährung und durch Ein-
sich nicht spaltet (ein für die Gerbe-
s Verhalten), *als Zersetzungsproduct*
trocknen Destillation nie Pyrogallus-
shensäure (Brenzcatechin $C_6H_6O_2$)
m in Leder (in technischem Sinne)

Bähr aus Frankfurt a./M. zu einer
äuren des Sumachs eingeladen und
sung der angeführten Widersprüche

urz zusammengefasst folgende:

tract sicilianischen Sumachs wurde

Wärme behandelt, die Schwefel-
Baryt entfernt, das Filtrat concen-
selbst überlassen. Die Flüssigkeit
te süßlich und zugleich adstringi-

Krystallinisches ab. Durch Auf-
etzen der Lösung mit Bleizucker-
erschlag, der nach dem Sammeln
er vertheilt, durch einen Schwefel-
setzt wurde. Die zum Kochen er-
blei abfiltrirte Flüssigkeit wurde
ich concentrirt war. Nach einigen
tunes Krystallconglomerat darin ab.
Weingeist aufgelöst, die Lösung mit
filtrirt. Aus dem Filtrat schieden
en viel hellere nur blassgelbe Kry-
Reactionen der Gallussäure.

ig dieses Körpers ergab:

	II.	Mittel
3	48,67	48,45
4	4,10	3,82

Wenn wegen der unvollkommenen Reinheit der Krystalle die Analysen nicht mit grösserer Schärfe auf die Formel $C_7H_6O_5$ passen, so geben sie doch im Zusammenhang der Umstände vollste Gewissheit über die Identität des Körpers und der Gallussäure.

Durch Sublimation der nicht entfärbten Krystalle wurde Pyrogallussäure erhalten, wie unten näher gezeigt werden wird.

2) Weil die Ausbeute sehr gering war und es nur darauf ankam, die Bildung der Pyrogallussäure nachzuweisen, wurde eine neue Partie Sumach mit Weingeistäther ausgezogen, das Extract scharf getrocknet, mit Sand gemengt und in kleinern Portionen in einem Kohlensäurestrom der Sublimation unterworfen. Die condensirten Dämpfe bildeten lockere, weisse, spiessige und blättrige Krystalle, während an dem Retortenhalse stets eine kleine Menge bräunlichen Oels sich bildete, das beim Sammeln der Krystalle diese stellenweise ein wenig färbte. Es konnte diese unbedeutende Verunreinigung durch Fliesspapier nicht ganz entfernt werden; durch Umsublimiren würde das leicht erreichbar gewesen sein, allein dieser Weg wurde aus Besorgniss vor Verlust nicht gewählt.

Die Säure, sowohl die aus dem Extract wie die aus der Gallussäure sublimirte, verflüchtigte sich bei etwas über 200° C. (Das Brenzcatechin oder die Oxyphensäure bei 100 bis 200° C.) Die concentrirte Lösung derselben zu Kalkmilch geträpelt gab eine *rothe*, später dunkelbraune Färbung. (Brenzcatechin färbt die Kalkmilch grün.) Mit Chloralkalien wurde die grüne für das Brenzcatechin charakteristische Färbung nicht erhalten. Durch Eisenoxydsalzlösung wurde eine schöne blaue Färbung erhalten. Eisenoxydsalzlösungen wurden schwarzblau (mit Brenzcatechin dunkelgrün); Lösung von weinsaurem Antimonoxydkali erzeugte einen deutlichen Niederschlag (Brenzcatechin liefert diesen nicht).

Die Elementaranalyse ergab:

- I. von 0,5815 Grm. Substanz 1,2355 Grm. CO_2 und 0,2897 Grm. H_2O .
- II. von 0,2735 Grm. Substanz 0,581 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O .

I.	II.
7,93	57,91
5,53	5,41
16,54	36,68

$C_6H_6O_3$ verlangt $C = 57,14$, $H = 4,76$
 eh in obigen Analysen ein grösserer
 ehalt ergibt, so sind diese ohne
 ge der öligen Beimischung zuzu-
 am die Körper $C_6H_6O_3$ und $C_6H_6O_2$
 ann und die Reactionen und der
 llussäure ganz gut stimmen, auch
 e durch Spaltung nachgewiesen ist,
 dentität der sublimirten Säure mit

ass mit der generalisirenden An-
 s die Untersuchung von Hlasi-
 ure des *grünen Thees* ebenfalls in
 iwetz constatirt die Existenz der-
 sischen Thee, welche durch Spal-
 las wäre die sogenannte patholo-
 gner sagt, dass er gefunden habe,
 sich im chinesischen Thee finde.

(Just. Fuchs**) zur Bestimmung
 alpetriger Säure in natürlichen
 wässern.

ilung von J. Fuchs über die Aus-
 nmt den Erwägungen, die ihn zum
 n Verfahrens bestimmten, voran;

mir von Seiten des Breslauer Ge-
 Untersuchung des hiesigen Brun-
 enheit, beim Behandeln des durch
 gesammtrückstandes mit SO_3 wie-

derholt eine auffallend starke Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen zu beobachten, die mit den bei der Bestimmung der NO_3 durch Ueberführung in NH_3 erhaltenen meist sehr niedrigen Resultaten so wenig übereinzustimmen schienen, dass sich gegen die Anwendbarkeit der betreffenden Methode im vorliegenden Falle wenigstens gegründete Bedenken erheben mussten. Ueberdiess ergaben sowohl die nach Harcourt's, wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Reduction mittelst FeCl bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien. Da die Prüfung der betreffenden Wässer mittelst Jodkaliumstärkekleisters und SO_3 die Anwesenheit von NO_3 erkennen liess, die quantitative Bestimmung des letzteren aber mit $\text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$ bei Anwesenheit organischer Substanzen nicht zulässig war, so versuchte ich die Ermittlung des Gesamtgehaltes an NO_5 und NO_3 auf nachfolgend beschriebene Weise, welche sowohl sehr befriedigende Uebereinstimmung der Resultate, als auch meist bedeutend grössere Mengen dieser Säuren ergab, als bei den oben erwähnten Methoden erhalten wurden.

2 Liter KO wurden unter allmähligem Zusatz von reinem $\text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$ bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf ca. 100 C.C. eingedampft, in einen ca. 500 C.C. fassenden runden, langhalsigen Kochkolben filtrirt und sammt dem Waschwasser in letzterm auf ca. 250 C.C. eingekocht. Um bei letzterer Operation das meist unvermeidliche Stossen zu verhindern, genügt ein kleiner Zusatz von gefälltem BaO, CO_2 *) oder BaO, SO_3 .

*) Durch den Zusatz von gefälltem, aber nicht getrocknetem oder geglühtem BaO, CO_2 oder BaO, SO_3 wird gleichzeitig der ruhige Gang der nachfolgenden Destillationen bedingt, die ohne diesen Zusatz durch das meist unvermeidliche heftige Stossen oft unausführbar werden. Sämmtliche Destillationen bei ca. 40 Analysen wurden in einem und demselben dünnwandigen Kolben direct über der Lampe ohne jeden Unfall, Uebersprützen oder Zurückspringen der vorgeschlagenen Flaschen ausgeführt. Es dürfte sonach der genannte Zusatz in vielen entsprechenden Fällen zur Vermeidung des so störenden Stossens zu empfehlen sein.

wurde, im Falle dieses nöthig, noch zur lebhaften Rothfärbung und so zugesetzt und bei mässiger Siedehitz während das die Destillationsproducte dem Boden eines runden Kolbens in HO suspendirter BaO, CO_2 vorgegeben wurde durch Einstellen in kalte Destillation so lange fortgesetzt, bis der Nebel das Uebergehen von SO_3 Unterbrechen der Destillation muss so weit zurückgezogen werden, dass die re das Destillat nicht mehr berührt. Nach dem Absetzenlassen, welches in SO_3 oft 6 — 8 Stunden dauerte) auf ebenen BaO, CO_2 und BaO, SO_3 abgetrennt, ergibt die dem NO_3 und Chlor entsprechende Menge BaO, SO_3 , aus welcher dem bereits ermittelten Chlorge desselben Salzes die gesuchte durch den Zusatz von $\text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$ organischen Stoffe auch die Ueberwirkung wird, so entsprach das Resultat der beiden Säuren, wobei natürlich kam. Da nach Wöhler beim $\text{BaMn}_2\text{O}_7, \text{NO}_3$ gebildet wird, so könnte der Methode beeinträchtigt werden. Grösse des Einflusses dieser Reactionen Wasser, bei welchem die quantitativ starke NH_3 -Reaction zeigte, in das Eindampfen desselben ohne, was zwar zuletzt in einem Kolben durch reiner Kalilauge bewirkt wurde. Flüssigkeit mit Chamäleon versetzt, ergab nur so geringe Differenzen, die nicht massregeln erhaltene Resultate, wenn gegen diese Methode abzuleiten. Belege für die Zuverlässigkeit der Methode zu gewinnen, wurde in

492 Bolley: Ueber den Vorschlag von J. Fuchs zur Bestimmung der einer wässrigen Lösung von reinem BaCl und reinem BaO,NO_3 der Gehalt von beiden Salzen zusammen durch Fällen einer abgemessenen Menge derselben mit SO_3 bestimmt. 100 C.C. der Lösung ergaben bei 3 Bestimmungen:

1,7211 Grm. BaO,SO_3

1,7196 " "

1,7190 " "

Zusammen 5,1597 Grm., also Mittel 1,7199 Grm.

Nach dem Destilliren mit SO_3 in der beschriebenen Weise resultirte bei 5 Versuchen aus 100 C.C.:

1,7302 Grm. BaO,SO_3

1,7393 " "

1,7376 " "

1,7387 " "

Zusammen 8,6758 Grm. — Mittel 1,7352 Grm.

Differenz 0,0153 Grm. oder 1,53 p.C.

und würde, da 1 BaO,SO_3 ca. $\frac{1}{3}$ Cl und ca. $\frac{1}{2}$ NO_3 entspricht, die Bestimmung beider zusammen um ca. 0,65 p.C. zu hoch ausfallen, welche Erscheinung möglicherweise darin ihre Erklärung finden dürfte, dass BaO,CO_2 in einer Lösung von BaCl und BaO und NO_3 leichter löslich ist, als in HO , worüber weitere Ermittlungen vorbehalten bleiben.

Ob nun der hier in Breslau gefundene, meist so auffallend hohe Gehalt an salpetersauren Salzen in Brunnenwassern lediglich in den allerdings abnormen örtlichen Verhältnissen zu suchen ist, oder ob hieran die betreffende Bestimmungsmethode einigen Antheil hat, wage ich nicht zu entscheiden jedenfalls aber bestätigt sich auch hier die von Fresenius ausgesprochene Ansicht, dass die NO_3 -Mengen im Brunnenwasser meist viel bedeutender sind, als man bisher annahm, und die daraus hervorgehenden Fehlerquellen beim Bestimmen der organischen Substanzen aus dem Verluste beim Glühen des Gesamttrückstandes oft sehr unterschätzt werden.“

Mein zweiter Assistent, Herr Gladisz, führte auf meine Aufforderung die nachfolgenden Versuche zur Prüfung der Fuchs'schen Methode aus.

Ein Gramm getrockneten reinen Kalisalpeters wurde in einem Liter destillirten Wassers gelöst. Davon wurden 100 C.C.

lz) zur Untersuchung genommen
schen Anweisung verfahren.

wog 0,0112 Grm., das entspricht
en werden sollte 0,053 NO_3 (98,1
00 C.C. der Salpeterlösung wurde
entsprechend 0,155 NO_3 , während
halten werden sollte (97,4 p.C.).

ziemlich genau und insofern kann
hbar gelten. Wenn aber Fuchs
beobachteten Mengen salpetriger
In des Eindampfungsrückstandes
ben, mit den durch Ueberführung
nicht übereinzustimmen „*schienen*,“
zur *Vergleichung* beider Methoden
en unterliess, nahm Herr Gladisz
lösung, dampfte sie auf die Hälfte
Aetznatrons (das auf NO_3 -Gehalt
prüft war) mit Zinkgranalien und
leitete die beim Kochen sich bil-
/10 Normalschwefelsäure und be-
 H_5 durch Titiren. Es wurde er-
was 99,05 p.C. von der nach der
menge beträgt.

cht wiederholt, weil eine Anzahl
assern im Laboratorium nach der
behandelt, bei Wiederholung der
ende Resultate gaben. Nur Eines
ist zu empfehlen, zwischen dem
ormalsäure enthaltende Vorlege-
mit wenig Wasser einzuschalten,
s durch eine Lampe warm zu er-
asser durch Erwärmung zu ver-
geschieht, dass etwas Aetznatron
rd und das Resultat vergrößert.
hoden in ihrer Genauigkeit sich
e der Ueberführung des NO_3 und
halb verdienen, weil sie viel ein-
setzt 1) eine gesonderte Chlorbe-

stimmung voraus, die für sehr viele Fälle gar nicht gefordert wird; 2) macht sie Ruhigstehenlassen, Sammeln des BaO , SO_2 auf dem Filter, Auswaschen, Trocknen und Wägen nöthig, während die andere Methode nur eines Titrirversuches bedarf.

9) Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman*).

Das zu qualitativen Nachweisungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen ganz unschätzbare, weil bequeme und merkwürdig scharfe Nessler'sche Reagens ist von Chapman zu quantitativen Ermittlungen vorgeschlagen worden. Ich liess die Zweckmässigkeit und die Genauigkeitsgränze dieser Methode durch Herrn Gladisz, zweiten Assistenten am hiesigen techn.-chem. Laboratorium prüfen. Es wurden zu diesem Ende Lösungen von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und von Salmiak hergestellt, die im Cubikcentimeter Lösung Grm. 0,0001 Ammoniak enthielten, und hievon wurden wechselnde Mengen zu 100 C.C. destillirten Wasser gesetzt. Es zeigte sich, dass noch Unterschiede von $\frac{1}{5000}$ Grm. NH_3 allerdings unterschieden werden konnten. In so fern mag der Vorschlag in einigen Fällen von Nutzen sein. Er erscheint aber als werthlos, gerade in den Fällen, in welchen eine einfache Methode der Ammoniak- und Ammoniumsalzbestimmung sehr wünschenswerth wäre, — bei Untersuchung von Trinkwassern. Hier aber tritt störend der in der Regel vorkommende Kalkgehalt des Wassers ein. Die Trübung, welche durch das Niederfallen des Kalkes entsteht, macht die Vergleichung der Wirkungen des Nessler'schen Reagens auf die Ammoniumverbindungen eines solchen Wassers, mit jenen, die es in einer bekannten reinen Ammoniumsalzlösung hervorbringt, ganz unmöglich. Sobald man die alkalischen Erden vorher fällen, abfiltriren und auswaschen muss, verliert die Methode begreiflich viel an Brauchbarkeit.

*) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge, 3, 670.

laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode in alkalischen Lösungen

enden Fabrikation des Kalisalpeters mehr Bedürfniss. Dr. C. Nöllner's Salpeteruntersuchung eine längere Zerfliesslichkeit des Natronsalpeters in odificirter Form empfohlen. Das Verfahren, noch sehr genau. Plun Anwendung von doppelweinsaurem Natrium auf diesem Reagens beruht auf von F. Mohr in seinem Handbuche theilt worden.

genug, die Grundlage dieser Reagentienuntersuchen. Die Herrn Gladisz und Arn, führten die gewünschten Ver-

nacht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur stehenden Weinsäurelösung, die in 10 Theile, zur Hälfte mit kohlensaurem Natrium oder gemischt wurde.

reicht eine Lösung von 50 Grm. reiner Weinsäure in destillirtem Wasser.

Volumina beider Lösungen wurden 24 Stunden sich überlassen, dann auf einem Filter gesammelt, der Rückstand wurde verdampft, der Rückstand wurde mit Weingeist und Platinchlorid nach den Vorsichtsmassregeln der Bestimmung des Kalis gebraucht.

mit 20 C.C. des Reagens ergab 0,15 Grm. Pt = 2,5 p.C. des angewand-

Pt = 2,35 p.C. des angewandten

At No. 20 von 1867.

chemisch-technischen Untersuchungen,

6, p. 236.

496 Bolley: Ueber das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen,

II. 10 C.C. Salpeterlösung mit 30 C.C. des Reagens ergab nach Gladisz 0,018 Grm. Pt = 1,80 p.C. des angewandten Salpeters.

nach Balo 0,0182 Grm. Pt = 1,82 p.C. des angewandten Salpeters.

III. 10 C.C. Salpeterlösung mit 50 C.C. Reagenz ergab nach Gladisz 0,010 Pt = 1,1 p.C. des Salpeters.

IV. 5 C.C. Salpeterlösung mit 50 C.C. Reagenz ergab nach 48stündigem Stehen der Mischung von Weingeist, Chlorplatin und Chloralkalimetallisierung keinen Niederschlag.

Man sieht hieraus, dass sich die Schärfe der Reaction erhöhen lässt durch Vermehrung des doppeltweinsäuren Natrons. Nicht dass es in den Mischungen mit geringerer Menge des Reagens an diesem gefehlt hätte, um allen Salpeter in Weinstein zu verwandeln. Der Grund des Verhaltens ist, dass der *Weinstein in Wasser und in Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppelweinsäurem Natron.* Eine bei gegebener Temperatur gesättigte Weinsteinlösung giebt, wie Herr Gladisz fand, alsbald einen Niederschlag, wenn ihr von der gesättigten Lösung des doppeltweinsäuren Natron etwas zugesetzt wird.

Wenn man nach Obigem im Stande ist, dass Kali so vollständig zu fällen, als es für die meisten technischen Bestimmungen nöthig erscheint, so bleibt immerhin eine Schwierigkeit, — die, in dem Weinsteinniederschlag das anhängende Natronbitartrat zu entfernen oder dessen Menge genau zu bestimmen. Welches hiezu der beste Weg sein wird, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

1) Ueber das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden, und über das Maass des Luftwechsels in solchen Lokalitäten.

Es kommt selten vor, dass man von sogenannten Luftheizungen sprechen hört, ohne dass man gleichzeitig den Vorwurf vernimmt, der Aufenthalt in auf diese Art gewärmten Räumen sei ungesund, weil die Luft zu trocken werde. Kann

en Tadel als in der Natur der Ein-
zurückweisen und als ein Missver-
lohnt es sich immerhin der Mühe,
wie diese Meinung sich gebildet und
seits experimentell darzuthun, dass
e ganz fehlt. Bei der Untersuchung
egssystem in der zu erbauenden Ge-
loptiren sei, tauchten ähnliche Be-
Direction der öffentlichen Arbeiten
, die immer wiederkehrenden Zwei-
ichung anzuordnen, mit welcher der
wurde. Es finden sich in Zürich
rere ganz neue Luftheizungen nach
eibel in Genf, deren Solidität und
htlich des Materialverbrauchs und
täglichen Wärmevertheilung wir bei
erprobt gefunden haben, und über
ndienstes der Ventilation, wir unten
ngen werden. Diese Heizungen sind
u, welches zu einer Geisteskranken-
elt wurde, und im neuen Lesemuseum

erkt werden, dass zu den Feuchtig-
brunner'sche (directe) Methode ge-
e, die für die vorliegende Aufgabe
igkeit zu bieten schien. Dass be-
ler berechneten Wasserdampfmengen
im August'schen Psychrometer und
en möglich sind, ist eine bekannte
diese Abweichungen theils von der
en, je nachdem man in grossen oder
Freien beobachtet, herrühren, theils
lbst, indem die befeuchtenden Ther-
gleichzeitig functionirender Psychro-
enen Stand haben, ist von Regnault,
gestellt.

nheit zu benutzen, zu Vergleichen
eter und den directen Bestimmungen

würde gleichzeitig das Psychrometer beobachtet. Die Uebereinstimmung der beiden Resultate war aber sehr gering.

Nach der abgekürzten August'schen Formel:

$$e = e' - 0,00128 (t - t') b$$

worin e die gesuchte Tension des Wasserdampfes, e' die Tension des Wasserdampfes, die der Temperatur des nassen Thermometers entspricht,

t die Temperatur des trocknen Thermometers,

t' die Temperatur des feuchten Thermometers,

b der Barometerstand in Mm.,

0,00128 die Constante für kleinere Zimmer ist,

und Umrechnung der hierdurch gefundenen Tensionen in Mm.,

in Gewichtstheile (Grammen) nach der Guyot'schen Formel:

$$\sigma = \frac{0,6221 \cdot 0,0017 \cdot e}{1 + y t}$$

worin e die Tension des Wasserdampfes der untersuchten Luft von

$y = 0,003664$ der Ausdehnungcoefficient für 1°C. ,

t = Lufttemperatur ist,

wurde σ (das Gewicht Wasserdampf in der Volumeinheit Luft)

nur einmal in erträglicher Uebereinstimmung mit der directen

Beobachtung gefunden, nämlich $7,07\%$ und $7,57\%$. Bei

allen übrigen Beobachtungen ergaben sich grössere Ab-

weichungen, so dass ich mich darauf beschränke, die zuverlässigen, directen Wägungen anzugeben.

Der Aspirator fasste bei 0° in 760 Mm. 34,590 C.C. feuchte

Luft. Die Berechnung auf trockne Luft wurde ausgeführt

nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (B - f)}{(273 + t 760)}$$

worin V das Volum der feuchten Luft im Aspirator,

t die Temperatur derselben,

f die Tension, dieser Temperatur entsprechend,

B den Barometerstand in Millimetern bedeutet.

Die gefundenen C.C. mit 0,0012932 Grm. multiplicirt,

ergaben das Gewicht in Grammen.

Es wurde beobachtet in zwei schnell nach einander vor-

genommenen Versuchen I und II.

Museum 16,5° C.

, t = 14° C., f = 11,908).

= 40,179 Grm. trockne Luft,

0,177 " HO,

0,019 " CO₂

40,375 Grm. Luft,

gewichte nach 4,38 p.C.

0,08 p.C.

760 Mm. = 1243 C.C. Dampf).

r dem Fenster aufgefangen, Tempe-

, t = 14° C., f = 11,908).

= 40,179 Grm. trockene Luft,

0,171 " HO,

0,020 " CO₂,

40,380 Grm. analysirte Luft.

keit dem Gewichte nach: 4,23 p.C.,
C.

ch I 4,38 Gewichts- oder 7,08 Volum-

Versuch II 4,23 Gewichts oder 6,84

unbedingt nicht gesagt werden kann,

ner als die äussere.

bei klarem Wetter und einer äussern

d 29,5 C. die Luft verglichen:

(mit Luftheizung versehen) Tempe-

zimmer (mit Luftheizung versehen)

zimmer (mit Luftheizung) Temperatur

er der Beamtenwohnung (Kachelofen)

erthe verhalten sich, wenn die Feuch-

it Kachelofen) = 1 genommen wird:

e wenige Stunden vorher mit viel Men-

en gefüllt),^{2,0} = W

Also auch da war kein Unterschied zu bemerken.

Das Trockenerscheinen der Luft in den Zimmern, die durch Centralluftheizungen gewärmt werden, beruht, wie wir öfter bemerkten, auf 2 ganz verschiedenen Ursachen.

1) Bleibt oft unbeachtet, dass die in das Zimmer einströmende Luft zeitweise mit einer viel höhern Temperatur ankommt, als gewöhnlich die von Zimmern mit Kachelöfen ist. Die relative Feuchtigkeit ist darum gering, da die Differenz der vorhandenen Feuchtigkeit bis zu derjenigen, welche, der Temperatur entsprechend, in der Luft enthalten sein könnte, grösser ist und die Luft muss das Gefühl der Trockenheit in den Athmungswerkzeugen hervorbringen.

2) Geschieht es nicht selten, dass bei unvollkommener Regulirung der Klappen der warmen Kanäle sehr schnell sich bewegende Luftströme in die Räume geführt werden, welche Staubtheilchen aufwirbeln, die beim Einathmen der Luft einen gewissen Reiz, dem Gefühle der Trockenheit ähnlich, hervorbringen.

Beide Uebelstände können aber bei aufmerksamer Ueberwachung gänzlich beseitigt werden.

Die Leistungen der Centralluftheizung als *Ventilationsmittel* sind natürlicherweise abhängig von der Construction und den Dimensionen der Kanäle für Zufuhr der frischen, warmen und Abzug der gebrauchten (gewöhnlich kalt genannten) Luft. Das, was hier über solche Leistungen berichtet wird, kann darum nur für die gegebenen Einrichtungen gelten. Ich habe in Rheinau in 3 verschiedenen Abzugskanälen die Geschwindigkeiten der ausströmenden Luft mit einem Windflügel (Combes) gemessen. Für das Instrument waren durch meinen Collegen, Herrn Prof. Zeuner, die Constanten bestimmt worden, die zur Berechnung der Geschwindigkeit aus der Anzahl der Umdrehungen erforderlich sind. Die für das fragliche Instrument geltende Formel ist

$$W = 0,2857 + 0,0871 \cdot n,$$

worin n die Anzahl der Revolutionen des Flügels in der Secunde, und W die Geschwindigkeit der ausströmenden Luft

Heizungsapparate erwärmt werden etc. 501

Die nachstehende Tabelle giebt die
Verhältnisse und der daraus berechneten

Theilungen, die in dem Werke von
v. der Krankenhäuser mit besonderer
Ventilation und Heizung“, München,
1871, in Berlin in der Charité 40—45 Cu-
bikf. Kranken. Es könnten demnach oder
in Räumen A der Tabelle 11, in B 10,
angebracht werden.

Kranken, d. h. das einzelne Bett sollen,
an Quelle entnehmen, in jeder Stunde
zugeführt werden. Nach dieser For-
derung nach physiologischen Erwägun-
gen werden mag, die aber gewiss
gespannt ist, könnten im Raume A nur
—3 Betten aufgestellt werden.

Auf die Abwägung der mit einer solch
vielen Nachtheile gegen die davon
zunehmen. Dass aber das unbehag-
liche Luftzuges in einer Zelle
Inhalt, durch welche stündlich 100
durchlaufen, eintreten werde, scheint mir

aus 9 Versuchen der Tabelle, dass die
die sich mit der Centralluftheizung
h kräftig ist, und dass sie stark ge-
durch Erweitern des Canals (siehe C,
dennoch ein Effect wie der geforderte
in der Regel nicht anders als durch
smittel — sog. Pulsationsapparate —
in Versuche C erscheinen die geforder-

Derselbe kann zwar nicht als der
Verhältnisse angesehen werden, weil
er mit dem Hauptkanal verbundenen

Aerzten nach Pettenkofer nur 60 Cubik-

Nummer des Versuchs	Zimmerzahl und Grösse	Querschnitts- dimensionen der Kanäle	Temperatur der aus- strömenden Luft (C.). (Äussere Tempe- ratur 2—30 C.)	Umdrehungen des Flügels pr.		Berechnete Ge- schwindigkeit der Luft (W)	der ange- schätzten Luft in Cu.-M. pr. Sec.
				Minute	Secunde		
1	3 Zimmer	40 Cm. \times 28 Cm.		438	7,3000	0,9218	0,10324
A 2	von zusammen	=	12°	472	7,8666	0,9712	0,10877
3	16,834 Cub.-F. = 456 Cub.-M.	0,1120 □-M.		460	7,6666	0,9538	0,10682
4	3 Zimmer	34 Cm. \times 19 Cm.		400	6,6666	0,8666	0,05598
B 5	von zusammen	=	16°	420	7,0000	0,8957	0,05786
6	14,967 Cub.-F. = 404 Cub.-M.	0,0646 □-M.		405	6,7500	0,8739	0,05643
7	1 Zimmer	27 Cm. \times 24 Cm.		684	11,4000	0,2791	0,08288
C 8	v. 3950 Cub.-F.	=	12°	648	10,8000	0,2268	0,07942
9	= 106 Cub.-M.	0,0648 □-M.		652	10,8666	0,2326	0,07987

Gewicht		Volumen					Gänzliche Luft- erwärmung erfolgt in Stunden	Bemerkungen
an den Luft		der Luft, reducirt auf 0° und 760 Mm. Barometerstand						
Kilom.	in Kilom.	in Cb.-M.	in Cb.-F.	in Cb.-M.	in Cb.-F.			
Sec.	pr. Min.	pr. Sec.	pr. Sec.	pr. Std.	pr. Std.			
Mittelw.								
640	7,5840	0,00774	3,6201	351,86	13,032	1 Std.	1,29 =	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
						16 Min.		
60	3,9960	0,05150	1,9074	185,4	6,866	2 Std.	2,18 =	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
						11 Min.		
7	5,7642	0,07429	2,7514	267,44	9,905	29,4 M.	0,49 =	Das ziemlich dichte Gitter, das vor dem Kanal angebracht ist, wurde weggenommen und dadurch der Zug wesentlich vermehrt. Die Messungen geschahen von unten im Zimmer.

Zimmer geschlossen waren. Immerhin beweist er, dass man zeitweise ein einzelnes Zimmer durch diess Mittel sehr stark ventiliren kann.

LII.

Notizen.

1) Zur Kenntniss der Aether.

Girard und Chapoteaut haben (Compt. rend. t. 64, 1252) die Einwirkung des Zinnchlorids auf verschiedene Alkohole und auf Gemische von Säuren mit Alkoholen untersucht und kamen zu nachstehenden Resultaten. 1 Aeq. eines Alkohol mit 1 Aeq. wasserfreiem Zinnchlorid geben eine bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende und ohne Zersetzung flüchtige Verbindung. Es tritt eine so heftige Einwirkung ein, dass man das Gefäss künstlich abkühlen muss, worin die Mischung vorgenommen wird.

Wasser löst diese Verbindungen, jedoch werden sie bei längerer Einwirkung zersetzt. Durch Hitze werden sie in Alkohol, salzsaure Aether und Zinnoxchlorid zerlegt. Erhitzt man sie mit 1 Aeq. eines Alkohols, so geben die Verbindungen dessen einfachen und salzsauren Aether; der Destillationsrückstand besteht aus einem Gemenge von Zinnoxid mit Zinnchlorür. Die Aethylverbindung $C_4H_5HO, SnCl_2$ wird durch Alkali in Alkohol und Zinnoxid zersetzt. Sie lässt sich mit der Aetherschwefelsäure vergleichen und gibt wie diese beim Erwärmen mit Alkohol Aether; mit Methyl oder Amylalkohol gemischten Aether.

Anstatt das Gemisch aus Zinnchlorid mit Alkohol zu destilliren, kann man es auch in Wasser giessen, nachdem es einige Minuten auf 100° erhitzt worden ist. Der Aether scheidet sich dann auf dem Wasser in viel grösserer Menge aus und enthält nur wenig salzsauren Aether.

Dass die Reaction beim Aetherificiren mit Zinnchlorid oft zusammengesetztere Produkte liefert als mit Schwefelsäure, liegt an der leichtern Zersetzbarkeit des Zinnchlorids durch Wasser, was sich durch Versuche nachweisen lässt.

le Zinnchlorid spielt hierbei ganz die Rolle, jedoch ist seine Wirkung keine direkte dieselbe keineswegs auf Wasserentziehung. auf den Alkohol um eine Verbindung z. B. zu bilden, die dann bei Gegenwart von Zersetzung den zusammengesetzten Aether des Zinnchlorids haben die Vf. Methyl-, Aether der Ameisen-, Essig-, Wein-, Milch-, Palmitin- und Stearinsäure dargestellt. Die war bei allen dieselbe. Der Benzoëäther folgende Weise dargestellt. 1 Aeq. Benzoë-Aeq. absolut oder 95grädigen Alkohol gegen 1 Aeq. Zinnchlorid in kleinen Portionen geschüttelt wurde ungefähr 1 Stunde auf 100° mit Wasser gewaschen und der Aether man höher als 100° so erhält man Verluste an Benzoëäther und den sich bildenden salz-

in Wasser löslichen Aether zu erhalten, Schwefelwasser Chlorcalcium auf, wodurch der Oberfläche des Wassers ausscheidet.

Die Operation ist je nach der Affinität, welche den Alkoholen besitzen, verschieden; so entfallen in Minuten schon die Aether der Ameisen-, Milchsäureäther, während die Aether der Benzoë-, Stearinsäure zu ihrer Bildung mehrere Stunden

zusammensetzung des Guano von verschiedenen Fundorten,

waren im Hafen von Bordeaux eingeführt und Audrimont Versuche angestellt (Compt Rendu) um die Verfälschung des Guano mit Sand nachzuweisen, bestimmte der Verfasser das spezifische Gewicht des Guano. Es zeigte sich, dass nur der rein ursprünglich Sand enthält und dass ein Deciliter von diesem Guano ausserst kleine echten Guanosorten hinterliessen beim

Glühen eine weisse Asche fast nur aus phosphorsauren bestehend, die sich in verdünnten Säuren unter Zurücklassung von Spuren Kieselsäure löste, welche durchaus nicht das Ansehen von Sand zeigte, sondern eher an die Form von Kieselpanzern mikroskopischer Wesen erinnerte.

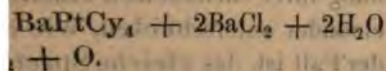
Die folgenden Zahlen geben die mittlere Zusammensetzung nach wiederholten Analysen.

	I. Patagonien 1855 und 1857 8 Analysen	II. Californien 1856 2 Analysen	III. Baker-Inseln und Jervis 1860 und 1863 4 Analysen	IV. Corallen- Insel 1863 1 Analyse	V. Bolivia, Antezero 1866 und 1860 2 Analysen	VI. Bolivia,
Feuchtigkeit	0,208	0,192	0,152	0,120	0,135	
Stickstoff	0,010	0,009	0,008	0,010	0,030	
Organische Substanz . .	0,118	0,080	0,070	0,130	0,106	
Phosphorsaurer Kalk . .	0,207	0,498	0,687	0,603	0,549	
In verdünnten Säuren lösliche Salze	0,036	0,025	0,002	0,000	0,097	
Unlöslicher Rückstand .	0,026	0,152	0,004	0,000	0,060	
Verlust (unorganische Substanz	0,161	0,044	0,077	0,137	0,023	
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Phosphorsäure	0,095	0,230	0,326	0,278	0,253	
Gewicht eines Deciliter in Grammen	Minimum Maximum Mittel	63,600 109,000 85,300	79,000 84,500 81,750	72,100 101,000 84,155	— — 84,300	75,500 96,000 85,700

3) Ueber die Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindung giebt Weselsky vorläufig an, dass die von ihm früher (Journ. 69, 276) zur Darstellung derselben angegebenen Methode sich nicht blos auf das Gemenge von Platinchlorid, kohlensaurem Baryt, sondern auch auf die Gemenge der Oxide, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate, Sulfate und andere Metalle mit kohlensaurem Baryt anwenden lasse. Die wasserlöslichen Sulfate eignen sich wie begreiflich auch zur Darstellung der erwähnten Verbindungen. Es wurde auf diese Weise bereits die Verbindungen von Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber und Palladium dargestellt. Herr Weselsky giebt ferner an, dass es ihm ge-

um-Platineyanür das Platin-
l zu ersetzen, wodurch die
ermieden wird.

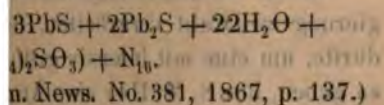
er grössten Leichtigkeit nach



Anz. d. Wien. Akad.

moniake zu Bleisulfat.

a durch Kalihydratstücken ge-
r schwefelsaures Bleioxyd strö-
ttelst eines vierstrahligen Gas-
ducte, welche hierbei entstanden,
e bestanden aus Wasser, schwef-
ickstoff, während im Rückstand
t PbS blieb. Die relativen ge-
unnten Producte führten zu dem
ng nach folgender Gleichung vor



ra kohlenstoffhaltiger Gase.

rof. an der Landes-Oberrealschule in
er Akademie eine Abhandlung vor-
ntwicklung des rothen Theiles des
die des am meisten abgelenkten la-
s Spectrums des Elayls einer einge-
terzogen und die Lage der in diesen
ellen, beziehungsweise dunklen Linien
t werden.

ch eine Discussion der Frage: ob alle
enstoffhaltiger Gase als Kohlenstoff-
d, oder ob jedem solchen Gase ein ei-
m zukommt. Durch den Vergleich der

Spectra der Kohlenwasserstoffe, des Cyans und des Kohlenoxydes (Bessemerflamme) gelangt der Verf., nur die thätlichen Ergebnisse der Beobachtungen berücksichtigend, zu der Ansicht auszusprechen, dass Gase, welche sich in Beziehung ihrer chemischen Zusammensetzung nur quantitativ voneinander unterscheiden, wie dies bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, das gleiche Spectrum geben und die Unterschiede, welche sich zeigen, eben nur von der grösseren oder geringeren Entwicklung des Spectrums abhängen; dass aber die Spectra jener Gase, welche eine qualitativ verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen, wie die des Cyans und des Kohlenoxydes, sowohl unter sich als auch in Beziehung zum Spectrum der Kohlenwasserstoffe so wesentliche Veränderungen darbieten, dass nicht angenommen werden kann, ihre Entstehung sei einem und demselben Körper, nämlich dem glühenden Kohlenstoffe in dampfförmigem Zustand zuzuschreiben.

Anz. d. Wien. Ak.

6) Ueber Thallium- und Magnesium-Legirungen.

In der Voraussetzung, dass eine Thallium-Magnesium-Legirung zu Draht verarbeitet, technische Anwendung finden dürfte, um eine mit intensiv grüner Flamme brennende Leuchte zu geben, hat S. Meilör eine Anzahl Versuche angestellt.

Thallium legirt sich sehr leicht mit Magnesium in allen möglichen Verhältnissen und das Produkt lässt sich leicht als Draht ausziehen. Dieser brennt auch sehr hell und lebhaft, aber langsamer unter geringerer Wärmeentwicklung. Die Flamme zeigt kaum einen grünen Ton, selbst wenn ein Theil Thallium in der Legirung sind.

Sonstige gute Eigenschaften nahm der Vf. auch von den Legirungen wahr. Nur die mit 5 p.C. Thallium versetzte Legirung ist etwas weniger spröde und dehnbarer als reines Magnesium.

(Chem. News. No. 389, p. 245, 1887.)



JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

N A L

SCHE

M I E

EGEBEN

ON

É ERDMANN,

D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

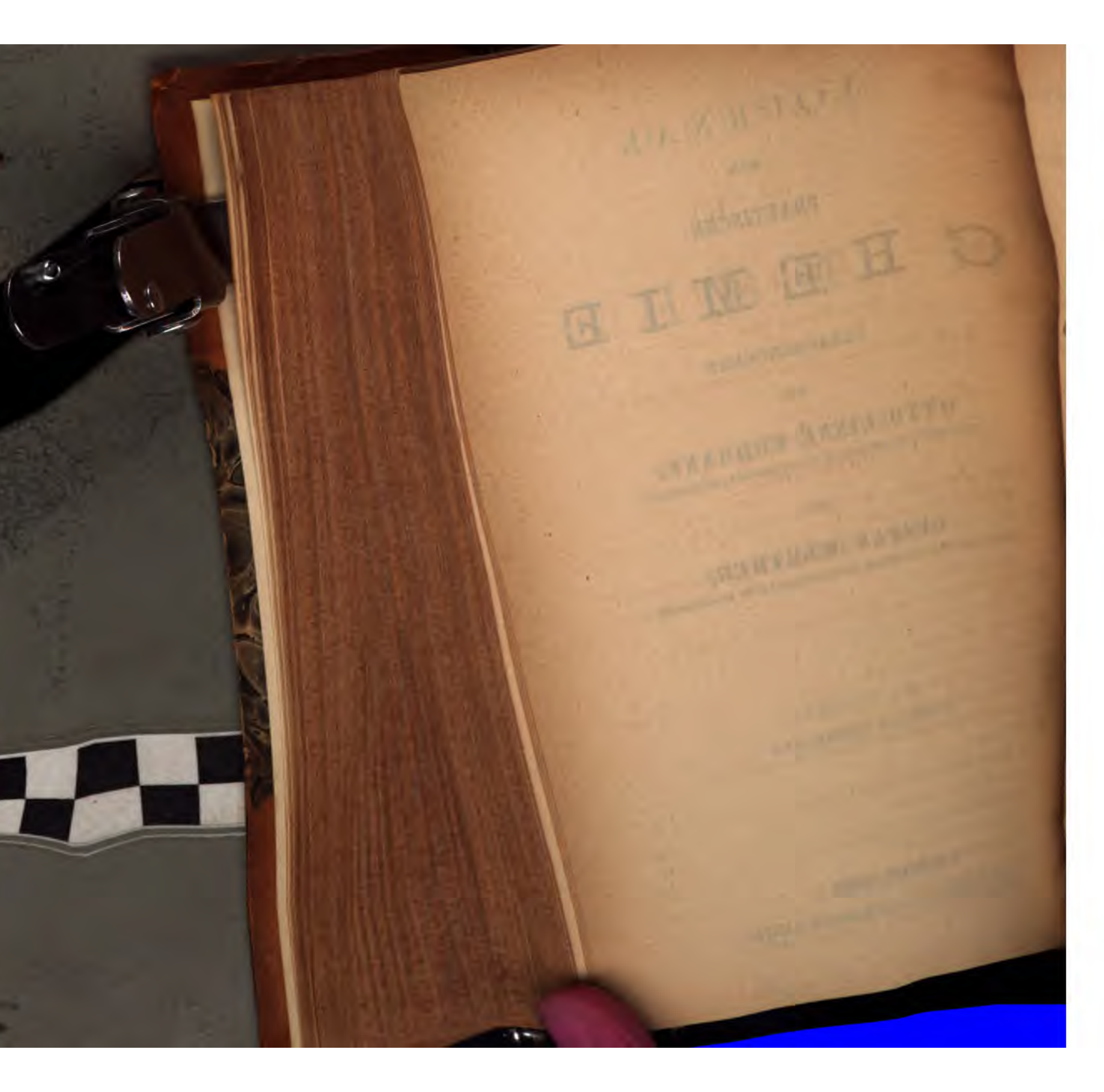
WERTHER,

D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

UND Vierter Band.

IPZIG, 1868.

JOHANN AMBROSIVS BARTH.



alt

des vierten Bandes

praktische Chemie.

des Heft.

	Seite
Oberflächenfarben. Von Prof. A.	
.....	1
Substanz aus dem Kubaholze (Fort-	
escenzanalyse. Von Dr. Friedrich	
.....	10
Die Gallenfarbstoffe. Von Richard	
.....	28
.....	41
Reihe C_nH_{n+2}	43
.....	46
Äthylbenzol	49
Kohole aus ihren Anfangsgliedern . .	51
Die des Ozons in atmosphärischer Luft .	55
Nitrylsäure	56
Alkalien-Uranoxyd	56
Altsalze	57
Weißen Präcipitate	58
Die des Osteoliths	59
Schwefels in organischen Substanzen .	58

8. Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen
9. Verbindungen des Siliciums
10. Ueber das Verhalten des Kobaltoxyduls zu Metalloxyden
11. Mineralanalysen
12. Einige Palladium-Verbindungen

Zweites Heft.

- X. Ueber die Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen.
Von A. W. Hofmann
- XI. Ueber Isomerien in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure Aether. Von A. W. Hofmann
- XII. Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür.
Von R. Schneider
- XIII. Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl
- XIV. Zur Geschichte des Benylens. Von A. Bauer und E. Verson
- XV. Die Amine des Benzylalkohols
- XVI. Ueber toluolschweflige Säure
- XVII. Ueber eine allgemeine Methode, um organischen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und zuzuführen. Von Berthelot
- XVIII. Zur Kenntniss der Korksubstanz
- XIX. Notizen.
 1. Thalliumchlorür-Eisenchlorid
 2. Ueber Bichlorsulfobenzid

Drittes Heft.

- XX. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.
 17. Ueber einige arsensaure Salze und eine neue Bestimmungsmethode des Wismuths. Von H. Salkowski
 18. Das Atomgewicht des Lanthans. Von H. Zschiesche

morphie des Kaliums, Thal-	
idiums	178
anatin, ein eigenthümliches	
in	179
.	185
alt des Gichtstaubs der Eisen-	
euchs in Nürnberg	186
Kohlenstoffgehalts in Graphit-	
.	189
.	190
r Thone	191
Verwendung des Kryolith . .	192

es Heft.

ngen über die Gallenfarbstoffe.	
hum, M. D.	
oder Cholephäin	193
orin oder Biliverdin	214
nole. Von L. Dusart	223
as Diäthyltoluen. Von Lippmann	
.	224
vate der Gallussäure. Von E.	
.	227
r Zinnsäure. Von Musculus .	229
Elementaranalyse stickstoffhaltiger	
st Calberla	232
n Bernsteinsäure aus Chloräthyliden.	
npson	236
er Isomerie. Von A. Oppenheim	238
en des Valerylen. Von E. Reboul	242
des Methyl-Allyls	244
Chlorkalks. Von J. Kolb	246
nsetzung des Wasserstoffhypersulfids.	
ann	250

XXXVII. Notizen.

- | | |
|--|-----|
| 1. Bestimmung der Salpetersäure in <i>Trinkwässern</i> | 253 |
| 2. Verhalten der freien Essigsäure gegen einige Hydrate | 254 |
| 3. Zur Darstellung des Harnstoffs | 255 |
| 4. Einwirkung der Salpetersäure auf <i>Pikraminsäure</i> | 256 |

Fünftes Heft.

XXXVIII. Chemische Untersuchungen über den Harnfarbstoff.

Von J. L. W. Thudichum, M. D. 257

XXXIX. Ueber isomere Di- und Trichlortoluole. Von F. Beil-

stein und A. Kuhlberg 283

XL. Mercurialin. Von E. Reichardt 301

XLI. Ueber das Auffinden des Nickels und Kobalts in Erzen
und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz.

Von F. v. Kobell. 310

XLII. Ueber die absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der
Thonerde in Bodenarten 311

XLIII. Notizen.

- | | |
|--|-----|
| 1. Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harn- | |
| stoff, Ammoniak und Acetamid | 312 |
| 2. Explosive Gemenge | 313 |
| 3. Synthese der Capronsäure | 314 |

Sechstes Heft.

XLIV. Ueber die Analyse der Trinkwässer 315

XLV. Zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-,
Brom- und Jodbestimmung. Von M. Siewert 316

XLVI. Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Ver-
giftung mit Blausäure. Von Prof. Buchner in
München 317

XLVII. Die Amide der Pyrophosphorsäure 318

IX

	Seite
uren und salpetersauren	
.	349
Von Carl Heintzel . .	354
s Wassers der Schwefelquelle	
on Prof. Dr. Buchner . .	360
ng der Bildung von Schwefel-	
r mit arseniger Säure Vergif-	
chner	366
1 übermangansauren Kalis auf	
e Substanzen	369
ologe: Acetosalicylhydrür .	371
mmlinge: Benzylsalicylhydrür	
.	375
hloranils	378
if	381
aleriansäuren	382
ins in verdünnter Salzsäure . .	384

ntes Heft.

eile der Blätter der Rosskastanie.	
ochleder	385
Aesculetin. Von Dr. Friedrich	
.	388
r Rosskastanienfrüchte. Von Dr.	
der	392
in. Von Dr. Friedrich Roch-	
.	397
ss der Gallen- und Harnpigmente.	
.	401
n der Glyoxylsäure	406
Derivate des Thiosinamins. Von	
aly in Olmütz	409

- LXIV. Ueber das Spectrum der Bessemer-Flamme
- LXV. Molybdänsaure Salze und Fluoxymolybdate
- LXVI. Ueber metallisches Niobium und Tantal
- LXVII. Ueber das Vanadin
- LXVIII. Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze.
Von Rammelsberg
- LXIX. Notizen.
1. Anwendung von Flechten zur Darstellung von
Traubenzucker und Weingeist
 2. Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl
 3. Silicoborocalcit, ein neues Mineral
 4. Ueber die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter
Abraumsalzes (Kieserit)

Achtes Heft.

- LXX. Die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen
Von Heinrich Baumhauer
- LXXI. Ueber eine neue krystallisirte Modification der Kiese-
säure. Von Prof. G. vom Rath
- LXXII. Mineralanalysen
- LXXIII. Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefel-
saures Eisenoxydul. Von Franz Stolba
- LXXIV. Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Am-
kohol. Von A. Bauer und E. Klein
- LXXV. Ueber das Aufsuchen von Ammoniak in thierisch-
Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben
einigen seiner Verbindungen. Von Ernst Brück
- LXXVI. Ueber das Menaphtylamin. Von A. W. Hofmann
- LXXVII. Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior*
Von Dr. Wilh. Gintl
- LXXVIII. Notizen.
1. Reduction der Oxalsäure
 2. Kalium-Kadmium-Eisencyanür

XI

stoff auf Benzoglykolsäure	Seite 502
galle	503
aus dem Aethylidenchlorür	504
se	506
e	506
reühender Kohlenwasserstoff	507
oves bei Nachod in Böhmen	508
.	508



I.

der Oberflächenfarben.

Von
er in Stockholm.

nsichtiger Medien, so muss sich
ger Körper chromometrisch durch
Complementation *) bestimmen
d beim Durchgang durch den ge-
re oder grössere Menge farblosen
t, dass gewisse Farbstrahlen ver-
mgesetzt?) werden und nur der
ger ganzem Licht durchgelassen
zterem befindlichen Farbstrahlen
des durchsichtigen Körpers. Bei
en Körpern findet eine ähnliche
eiser Verschluckung statt, aber
r auf der Oberfläche und die nicht
werden von der Oberfläche reflec-
nen Menge unzerlegten Lichts.
tige Körper ist anzunehmen, dass
ebener Oberfläche von gewisser Be-
: bestimmte Menge ganzen Lichts
weit bei nicht völlig undurchsich-
durchsichtigen Körpern sehr hoher
Smalteglas, polirt oder gepulvert)
sität eine grössere Menge ganzen
zerlegt wird, ist durch besondere

lluhg „Das Complementär-Colorimeter“
as der Chromometrie“ bei G. Ernesti,

In der Anwendung meiner Chromometrie auf Oberflächenfarben macht sich, im Vergleich mit Untersuchung durchsichtiger Medien, sogleich ein bedeutender Unterschied merkbar. Um innerhalb durchsichtiger Farbmedien das Maximum der Lichtzerlegung zu erreichen, hat man die Dicke der lichtzerlegenden Schicht entsprechend zu wählen. Dagegen von Oberflächenfarben die für genaue Messung nöthige Intensität zu erlangen, wird man die Größe der wahren Oberfläche verschieden zu wählen haben. Die meisten Oberflächenfarben, deren Messung das höchste praktische Interesse beanspruchen dürfte, sind so schwach, dass für genaue Bestimmung die Prüfung des parallel reflectirten Lichts nicht ausreicht, sondern dass man nöthig haben muss durch Aufsammlung und Concentrirung des von einer geringen Fläche zerlegten und reflectirten Lichts die Intensität zu steigern.

Um einen Anfang mit der Chromometrie der Oberflächenfarben zu machen, habe ich im vergangenen Jahre Versuche mit Gold und Goldlegirungen angestellt. Münzdirector Aakerman in Stockholm hatte die Freundlichkeit, mir 3 kleine Metallspiegel von der Gestalt eines Guldenstücks prägen zu lassen, nämlich

- I. aus fast chemisch reinem Golde,
- II. aus *Grüngold*, einer Legirung von nahezu 10 Theilen Gold und 1 Gewth. Silber, entsprechend Au_9Ag (Lius) und
- III. aus *Rothgold*, einer Legirung von nahezu 10 Gewichtstheilen Gold und Kupfer, entsprechend Au_9Cu (Lius).

Letztgenannte Legirung war bei der Prägung rissig geworden und reflectirte daher nicht ganz sondern gab ein etwas wolkiges Spiegelbild.

Das Aussehen des Goldes und dieser Legirungen kann man nicht genau genug, um hier eine nähere Beschreibung und Unterscheidung zu lassen. Im Vergleich mit früher chromometrisch untersuchten Lösungen schien mir das reine Gold in einer mässig concentrirten Chromsäurelösung, das Grüngold in einer

n an die Seite gestellt werden zu müssen, old (III) mehr einer Ferridacetatlösung, r Ergänzung, ähnelte. Demgemäss be-
 plementärfarbe anzuwenden theils Cupr-
 ng VII, 5), theils Kupfernitrat (Lösung II)
 Kobaltsulfat (Lösung II, b), als Parallel-
 ls Kaliumbichromat (Lösung I, d), theils
 g III). Zur näheren Bestimmung des
 sonne an dem betreffenden Tage (den
 le letztgenannte Lösung noch besonders
 ehenden blauen *neueren Ferridacetatcom-*

wendung directen Sonnenlichts, welches
 gel des Chromometers vertikal aufrecht
 reichung passender Helligkeit des Neu-
 rechnete Säule der blauen (Kupfer-) Lö-
 lbe Lösung (des Eisens oder Chrms),
 lösung, neutralisirt worden war, ver-
 spiegel mit einem der obengenannten
 lte wiederum die gelben und rothen
 tralisationspunkt ein. Die Differenzen
 gaben den Einfluss der Metallspiegel-
 ger getrübt durch die Versuchsfehler.
 den die in umstehender Tabelle zu-
 achtungen gemacht.

imensetzung waren die einschlägigen

ziemlich neutral, enthaltend 0,9 At. *)
 räquivalent mit $1,7 \times 0,9 = 1,53 \text{ At.}^*)$

uchten Nitratlösungen des Kupfers haben
 rbenqualität, aber eine grössere Intensität
 Grade, je concentrirter und je weniger sauer
 von Kupferphosphat in Phosphorsäure ver-
 starksaure Nitratlösungen. Kupferacetat-
 g eine ähnliche Farbenwandlung von Grün

Chromometrische Beobachtungen

vom 18. April 1867. Himmel sehr rein bis gegen Mittag, wo spärliche Wölkchen mit Nordwind über ihn hinwegzogen.

Stunde	Spiegel	Blaue Farbe	Ergänzendes Kobalt-sulfat II, b	Gelbe Farbe	Farbenrest
a) mit Ferridacetat als gelber Parallelfarbe					
9 ^h 15'	farbloser Glasspiegel	gläserne „neuer“ Ferridacetat-combination	—	7,92 Mm.	stark rötlich
10 ^h 18'			—	7,81 "	
11 ^h 10'			—	7,89 "	
11 ^h 35'			—	7,86 "	
				Mittel 7,87 "	
10 ^h 20'	Metallspiegel III	Kupfer-nitrat II	—	7,45 Mm.	rötlich
9 ^h 45'	Glasspiegel		11,84 Mm.	9,44 Mm.	0
9 ^h 40'	Metallspiegel III		8,34 "	4,88 "	kaum grünlich
10 ^h —			10,40 "	6,27 "	
10 ^h 15'	farbloser Glasspiegel	13,87 Mm. Kupfernitratlösung II	—	6,30 "	0
11 ^h 15'			—	6,31 "	
11 ^h 20'			10,51 "	6,34 "	
11 ^h 32'			—	6,25 "	
				Mittel 6,294 "	
10 ^h 5'	Metallspiegel III		10,40 Mm.	5,87 Mm.	kaum grünlich
10 ^h 10'			—	5,92 "	0
10 ^h 25'			10,51 "	5,99 "	0
				Mittel 5,925 "	
11 ^h 17'	Metallspiegel I		—	5,58 "	0
11 ^h 30'	Metallspiegel II		10,51 "	5,62 "	

zu (Vitriol-) Blau, wie Chlorid, welches (wie auch die Chl. Platins, Eisens, Nickels und Kobalts) durch Verdünnung gelblich in salzsaure Oxydlösung übergeht.

Nickelnitratlösungen verhalten sich wie verdünnte Kupfernitratlösungen; sie stimmen qualitativ mit dem Vitriol sind aber etwas intensiver.

e	Ergänzenden Kobalt- sulfat II, b	Gelbe Farbe	Farbenrest	Helligkeit
<i>umbichromat als gelber Parallelfarbe</i>				
	5,90 Mm.	34,30 Mm.	0	größer als bei Complemen- tation des Ferridacetats III durch 13,87 Mm. Kupfer- nitrat II, ohne blendend zu sein.
	5,31 "	34,36 "	grünlich	
		34,46 "		
	6,06 "	32,16 "	schwach röthlich	
	5,90 "	32,54 "	0	
	5,06 "	31,51 "	grünlich	
	5,31 "	31,46 "	0	

msulfat VII, 5, in 100 C.C. enthaltend
lfat und 0,064 At. *) Ammoniak (vergl.

stark schwefelsauer, in 100 C.C. enthal-

II, stark essigsauer, in 100 C.C. enthal-
tenoxyd.

nat I, d, schwefelsauer, in 100 C.C.
At. *) Chromsäure = 0,000673 At. *)

Ergänzungsfarbe (Kobaltsulfat) wurde
calibrierten Objecteylinders ermittelt,
obaltlösung aus einer Bürette bis zur
nenrestes einfließen liess (vergl. meine
Chromometrie" S. 13, b; auch dies.
n der Umständlichkeit dieser Methode
suchen der Farbenrest nicht mit der
orden, welche die Benutzung der mir
gewordenen Indexstäbe durch schnell
Einstellungen auf Contrastfarben er-
. c).

kt, dass die von anderer Seite neulich be-
itätsschwächung einer Nickelvitriollösung
mit meinen Messungen nicht übereinstimmt

Bei völliger Beseitigung des Farbenrestes würde in den beiden Beobachtungen 11 Uhr 17 Min. und 11 Uhr 30 Min. (in Abtheilung a der Tabelle) etwas mehr als 10,51 Mm. Kobaltlösung anzuwenden gewesen sein. Umgekehrt ist in Abtheilung b der Tabelle) um 10 Uhr 45 Min. auf Grund früherer Messungen, wahrscheinlich $\frac{1}{3}$ Mm. Kobaltlösung zuviel angewendet worden. Relativ zur Intensität des Sonnenlichts sind jedoch die begangenen Fehler ziemlich klein, da 0,33 Mm. Kobaltlösung II, b entspricht mehr oder weniger kaum dem 60. Theil der Menge, welche bei passender Complementärfarbe (Kupfer- + Nickelvitrinol) zur Wirkung kommen kann.

Indem wir zur näheren Betrachtung der in der Tabelle enthaltenen Werthe schreiten, haben wir zuvörderst den Chromatismus des Sonnenlichts vom 18. April 1878 zu gleichmäßigen Gleichungen aufzustellen. Nach den mit farbigen Glasspiegeln gemachten Beobachtungen haben wir, wenn S die Färbung des Sonnenlichts und C die Wirkung der gläsernen Complementärfarben

Ferridacetat bedeutet, folgende Gleichungen:

- 1) $S + C + 7,87$ (Mm. Ferridacetat III) = 0;
- 2) $S + 11,84$ (Mm. Kupfernitrat II) + $9,44$ (Mm. Nickelvitrinol II, b) + $5,34$ (Mm. Ferridacetat III) = Röthlich;
- 3) $S + 13,87$ (Mm. Kupfernitrat II) + $10,51$ (Mm. Kobaltvitrinol II, b) + $6,294$ (Mm. Ferridacetat III) = 0;
- 4) $S + 11,60$ (Mm. Cuprammonium VII, 5) + $5,38$ (Mm. Kobaltvitrinol II, b) + $34,30$ (Mm. Bichromat I, d) = 0;

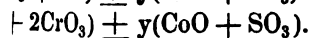
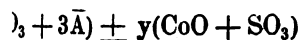
Durch Ueberrechnung der 3. Gleichung auf 1. und Kupfernitrat der 2. Gleichung erhalten wir:

- 5) $S + 11,84$ (Mm. Kupfernitrat II) + $9,00$ (Mm. Nickelvitrinol II, b) + $5,38$ (Mm. Ferridacetat III) = 0;
- und nach Subtraction der 5. von der 2. Gleichung:
- 6) $0,44$ (Mm. Kobaltvitrinol II, b) - $0,04$ (Mm. Ferridacetat III) = Röthlich.

Der für den Farbenrest „Röthlich“ berechnete (Gleichung 6) ist so wahrscheinlich, dass ich nicht

abgeleitete Gleichung 5 der direct gehen.

der Metallspiegel I, II und III statt des ls bleiben die Werthe von S, C und deren unverändert; nicht so die Höhen der id Chromatlösungen. Die Wirkung gel auf das Sonnenlicht lässt sich allgech



er Grösse y entbehren die vorliegenden gegebenen Gründen der nöthigen Schärfe. innerhalb sehr niederer Intensitätsgrade a uns deshalb auf Ermittlung der schiedenen Metallspiegel.

den Differenzen der mit Spiegelung von tellten Beobachtungen die Wirkung des

$$\begin{array}{l} 74 \text{ Mm.} \\ 76 \text{ " } \\ ? \text{ " } \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Kaliumbi-} \\ \text{chromat-} \\ \text{lösung} \\ \text{II, d oder} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (0,714 \text{ Mm.}) \\ (0,674 \text{ "}) \\ (0,39 \text{ "}) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ferrid-} \\ \text{acetat-} \\ \text{lösung III} \end{array} \right.$$

ridacetat abgeleitet als Mittel von 0,42,

hăltniss des reinen Golds I in der Silber- h den Beobachtungen mit

$$t = 0,714 : 0,674 = 1 : 0,94$$

$$= 2,74 : 1,76 = 1 : 0,64$$

$$\text{emnach im Mittel} = 1 : 0,79;$$

I und der Kupfergoldlegirung III nach

$$t = 0,71 : 0,39 = 1 : 0,55.$$

finden wir die Intensität der Legirung reinen Golds. Bei der Legirung des an zunächst an eine mechanische Ver- Golds mit dem farblosen Silber zu che Verdünnung würde einer chroma- in Verhăltniss von 1,00 : 0,60 ent- 1 gut mit dem durch Bichromat ge- ereinstimmen. Die grünliche Farbe

der Silbergoldlegirung kann recht wohl als Folge rein mechanischer Verdünnung aufgefasst werden, da fast alle gelben Lösungen mit zunehmender Verdünnung für das unbewaffnete Auge grünlicher werden.

Die Intensität der Kupferlegirung III beträgt nur 0,5 von der des reinen Golds. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass Kupfer (wenigstens in der Legirung mit Gold), dem Gold an Intensität bedeutend nachsteht und in der That hat das Rothgold einen bleigrauen Schimmer.

Ich lege indessen auf diese Verhältnisse keinen grossen Werth, weil die zur chromatischen Messung gelangte Metallfarbe nur einen kleinen Bruchtheil des zerlegten Sonnenlichts ausmacht und somit alle Beobachtungsfehler (nicht nur mangelhaften Neutralisation, sondern auch die, welche von der Beschaffenheit der nicht ganz ebenen Oberfläche und dem nicht constanten Reflexionswinkel der Metallspiegel springen) bedeutend multiplicirt auf den Chromatismus des benutzten Metallspiegel fallen.

Von den mit farblosem Glasspiegel analysirten 34 Bichromatlösungen (Gleichung 4) sind im Mittel durch die S

des reinen Golds (I) und Grüngolds (II) nur $\frac{2,74 + 1}{2}$ 2,25 Mm. ersetzt worden, d. i. $\frac{66}{1000} = \frac{1}{16}$ des Ganzen.

Aehnlich verhält es sich mit Anwendung von Ammoniumacetat, wenn man die Menge in Rechnung zieht, welche für die hier benutzte, an sich stark lichtauslöschende Combination von Kupferniträt (resp. = sulfat) und Kobaltniträt, sondern für eine passend ammoniakalische Cuprammoniumlösung beansprucht wird.

Von den Spiegeln des reinen Golds (I) und Grüngolds (II) wurde im Mittel $\frac{0,714 + 0,674}{2} = 0,694$ Mm. Ferridacetat

ersetzt. Nach dem Verhältniss von 0,066 : 1,000 würde bei voller Lichtbenutzung 11,5 Mm. haben in Anwendung kommen können mit der Atomconstante $11,5 \times 0,01075 = 0,1234$ welche Menge nach früher mitgetheilten Versuchen

ammoniakalische Cuprammoniumlösung von complementirt wird. In Wirklichkeit ist eine durch 0,116 Atomconstante und eine durch 0,114 Atomconstante aus Ferridacetat durch ammoniakalische Cuprammoniumlösung complementirt worden. Dass die aus der Neutralisation abgeleiteten Werthe von letzter nicht ganz erreicht werden, hat seinen Grund darin, dass das Ferridacetat mehr *ganzes* Licht vertheilt, demnach eine geringere Menge zur Neutralisation durchlässt, theils die röthere ammoniakalische Cuprammoniumlösung VII, 5, gegenüber gestellt gewesen ist, weniger stark ammoniakalische, welche des rötheren Ferridacetats erfordert Ferridammoniumsulfat VII, 3 (vergl. dies. Journ.

ist hinreichend bewiesen sein, dass „Rothgold“ bei Reflexion des Lichts verhältnissmässig nur sehr kleinen Theil absorbiert und zwar so wenig, dass das gestreute Wolkenlicht davon vollständig unberührt bleibt, höchst wahrscheinlich das blaue Licht des Himmels zur Neutralisation inten-

denbei der Schluss nicht zu gewagt, dass die Metalloberfläche nicht tiefer einstrahlt — sowie dass die Wirkung des Silbers im durchfallenden Lichte nicht in der Substanz, sondern in der Oberflächenvertheilung zu thun hat, wie der reinen Metalloberflächen wird Sonnenlicht gern verzichten. Anders bei den opaken und glasigen Oberflächenfarben wird es viele geben, bei welcher die Wirkung mit der Intensität der Lichtstrahlung danach von gleich nuancirten aber sehr verschieden unterscheidbar werden. Für

10 Goppelsröder: Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem

Untersuchung blauer Farben kann man sich recht wohl eine guten Petroleumlampe bedienen.

Vorbeschriebene Versuche habe ich trotz ihrer vorläufigen Natur mittheilen zu müssen geglaubt, weil ich fürchte, sobald nicht an ihre Fortsetzung gehen zu können.

II.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanalysen

Der naturforschenden Gesellschaft in Basel in ihrer Sitzung vom 11. März mitgetheilt

von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

1) In diesem Journale Band 101, 408 habe ich Mitteilung gemacht über eine äusserst intensiv grün fluorescirende Flüssigkeit, welche durch Auflösen des gelben Kubaholzes in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder Vermischen der alkoholischen, ätherischen oder wässrigen Auszüge des Kubaholzes mit einem Thonerdesalze erhalten werden kann. Indem ich eine Reihe neuer Thatsaachen zufüge verweise ich auf jene erste Mittheilung.

Vor allem musste ich die Frage entscheiden: Bestehen die Bestandtheile des Kubaholzes die Eigenschaft zukommen mit Thonerdesalzen zu fluoresciren? Ich stellte daher die beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, das Morin und das Maclurin (die Moringersäure) möglichst reinem Zustande dar, wozu ich mich der von Geraspeltes Kubaholz beschriebenen Methode bediente. Journ. Band 9. Geisy in Basel der Farbholzextractfabrik des Herrn R. Geisy in Basel zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser auszuwaschen. Die filtrirten Auszüge wurden so stark eingedampft, dass ihr Gewicht etwa halb so viel wie dasjenige des anfanglichen Kubaholzes betrug; der nach mehrtägigem Stehen gewonnene gelbe Absatz wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen.

gekocht. Das hierbei zurückgebliebene mit Wasser, welches etwas Salzsäure neben Morin vorhandenen Kalk-

Der auf ein Filter gebrachte, aus unde, Rückstand wurde mit kaltem Wasser sem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Bildung von Morinbleioxyd wurde durch te Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas alkoholische Lösung des Morins war gefärbt. Aus der Lösung krystallisirte gefärbte Morinkrystalle. Das Maclurin hen Morin abfiltrirten Flüssigkeit gedeutend concentrirt wurde, schied sich n Theil des Maclurins aus. Durch Lö-

Zusatz von Essigsäure und von mög- ung, dann durch Durchleiten von Schwe- die warme Flüssigkeit wurde der bten Unreinigkeiten mit dem nieder- us der Lösung des Maclurins entfernt reits bekannten Eigenschaften des Mo- Maclurins verweise ich auf die Ar- d Wagner, von Hlasiwetz und mpfindlichste der bis jetzt bekannten nte ich diejenige schätzen, welche rung in Isomorin und weiter noch in irkung des nascirenden Wasserstoffs st, löst man entweder Morin in ätz- nd fügt Natriumamalgam hinzu, wo- lgan mit der Flüssigkeit in nächster goblau, und da, wo sich diese blaue en gelben mischt, eine grüne Färbung st das Amalgam auf eine alkoholische e Morinlösung einwirken, wodurch les Amalgams die saure Flüssigkeit mt, dann nach und nach rothgelb, wird. Ist die Flüssigkeit gelblich in Phloroglucin umgewandelt, wird Wasserstoffs dann schon unterbro-

12 Goppelsröder: Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem
chen, wenn die rothe Färbung am intensivsten ist, so hat man
Isomarin.

Als empfindliche Reactionen auf Maclurin kann ich
in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie angege-
nen mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, Kupfervitriol,
essigsäurem Kupferoxyd, Goldchlorid, doppeltchromsaurem
Kali und Ferrocyankalium empfehlen.

2) Nach Darstellung der beiden Hauptbestandtheile
Kubaholzes in möglichst reinem Zustande stellte ich eine
gereihe von Versuchen mit ihren Lösungen an, deren Re-
sultate ich hiermit in Kürze mittheile.

I. Verhalten des Morins.

Die alkoholische Lösung des reinen Morins fluo-
rescirt, weder im zerstreuten Tageslichte noch im Magna-
lichte noch in der Geissler'schen Röhre. Der mittel-
Brennlinse in die im dunkeln Zimmer aufgestellte
Lösung geworfene Lichtkegel zeigte eine sehr geringe grüne
Färbung. Ebenso verhielten sich der äthyl- und methyl-
holische, sowie der ätherische Auszug des Kubahol-
des Kubaholzextractes. Sobald aber die Morinlösung
Lösung eines Thonerdesalzes, z. B. mit der des Ala-
schwefelsauren- oder essigsäuren Thonerde, versetzt
einem Kryställchen von Chloraluminium geschüttelt
steht jene intensive und schöne grüne Fluorescenz, wie
an der Lösung des Kubaholzthonerdelacks in salz-
tigem Alkohole beobachtet hatte. Beim Schütteln der
Lösung mit Thonerdehydrat zeigt sich keine Fluores-
cenz, wenn einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden.
Fluorescenz ist so intensiv, dass sie noch bei höchst ver-
dünnungen Morinlösungen dem Auge sichtbar ist. Hiertüber
unter Ziffer 3 nähere Angaben machen.

Gegen andere Substanzen verhielt sich die Morin-
lösung wie folgt:

Beim Zusatz einer Lösung von Zinkvitriol des
zeigte sich grüne Fluorescenz, welche aber bei weit
so schön wie die oben erwähnte und im Verhältnisse
durch reines Thonerdesalz erregten bloss eine schwache

Verdacht schöpfte, dass der angewandte Nerde enthalten haben möchte, so berei- durch Auflösen chemisch reinen Zinks in reiner Schwefelsäure und Krystallisa- te in der Morinlösung nur spurenweise urch Erhitzen weder zu- noch abnahm. usatz von Alaunlösung erschien die be- ie Fluorescenz. Wie Zinkvitriol des i Zinkacetat und Zinkchlorid.

etwas Bleiacetalösung entstand eine scenz als die durch Zinkvitriol erzeugte, Zusatz gar keine, ja sogar bei nachhe- erdacetalösung kam nur eine schwache ieine.

bewirkte keine Fluorescenz, welche Thonerdeacetatlösung ausblieb.

nitratlösung erzeugte sehr schwache nz; nach Zusatz von Thonerdeacetat- säure entstand die gewöhnliche Flu-

ol und Eisenchlorid entstand keine tz von Alaun trat sie in schwächerem uf.

e in wässriger Lösung bewirkte keine iberigen Zusatz von Thonerdeacetat- scheine.

en Baryt, Chlorbaryum, Chlorstron- z, Chlorcalcium, schwefelsaure Mag- , Natron- und Ammoniaksalze, die Kaliums, Natriums und Ammoniums Fluorescenz erzeugt. Selbst bei An- smässig grossen Menge dieser Stoffe lie Fluorescenz wie durch einen ein- erdesalzlösung hervorgebracht. Ein Thonerdeacetatlösung bewirkte aber genannten Stoffe starke Fluorescenz

sich gegen Morinlösung wie folgt:

Durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure entstand **keine**, dann aber nach Zusatz von Alaunlösung trotz der Anwesenheit einer grösseren Menge von Essigsäure ebenso starke Fluorescenz wie ohne Anwesenheit dieser Säure. Ebenso bewirkte Salzsäure keine Fluorescenz: bei nachherigem Zusatz von Alaunlösung erschien dieselbe nur spurenweise, nach und nach aber gleich schön und intensiv wie ohne Gegenwart von Salzsäure.

Auch Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigten dieses Verhalten.

Arsenige Säure bewirkte keine Fluorescenz; auf Zusatz von Alaun erschien sofort die gewöhnliche.

Borsäurelösung verursachte gelbe Fluorescenz mit grünlichem Stiche. Nach Zusatz von Alaun erschien die sehr stark, eine solche in Natronphosphatlösung schwach.

Fluorwasserstoffsäure in concentrirter wässriger Lösung verursachte keine Fluorescenz; selbst nach Abstumpfung der Säure kam sie nicht zum Vorschein, weil durch die Fluorwasserstoffsäure das Morin zerstört wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkte starke dunkelgelbe Fluorescenz; da sie aber etwas Thonerde enthielt, so blieb über die Ursache der Fluorescenzerregung noch im Ungewissen.

Oxalsäure verursachte keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaunlösung erschien die Fluorescenz zuerst nur schwach, dann aber nach einiger Zeit eben so stark wie ohne Anwesenheit der Säure.

Wie Essigsäure verhält sich die Citronensäure. Die durch Zusatz von Alaunlösung entstehende Fluorescenz wird bei Anwesenheit von viel Citronensäure erst nach einiger Zeit so stark wie ohne Gegenwart dieser Säure.

Pikrinsäure in alkoholischer Lösung bewirkte keine Fluorescenz; die durch Alaunlösung zum Vorschein kommende ist schwächer wie ohne Gegenwart von Pikrinsäure.

Ameisensäure, rechte Camphersäure, Harnsäure, Hippursäure, und Carbolsäure verursachten keine Fluorescenz; aber trat dieselbe von normaler Stärke und Schönheit bei Alaunzusatz ein.

cirenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hiebei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansaurem Kali aus wässriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint. Auch andere Chromogene aus Farbhölzern werden sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässrige Lösung des nach der kurz beschriebenen Methode erhaltenen möglichst reinen Maclurins zeigte weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geissler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennnlinse concentrirten Magnesium- oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geissler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dass, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geissler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten

Durch Kochen der mit essigsaurer Thonerdelösung in Fluoreszenz versetzten Morinlösung entsteht ein gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Thonerde mit Morin besteht, gleichzeitig geht die Fluoreszenz verloren. Während des Kochens die sich verflüchtigende Essigsäure ersetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar und die Fluoreszenz verschwindet nicht.

Oxydirende Agentien verhalten sich gegen Morinlösung folgendermaassen:

Chromsäure bewirkt nicht Fluoreszenz, aber dunkle Färbung; bei nachherigem Zusatze von Alaun tritt keine Fluoreszenz ein. Die Chromsäure wandelt das Morin bei starker Verdünnung und gewöhnlicher Temperatur in Oxydation in andere Stoffe um.

Jodlösung zerstört die durch Thonerdesalze in einer Morinlösung erregte Fluoreszenz (in Folge Oxydation).

Mit etwas Schwefelsäure vermischte Kalipermanganlösung wurde bis zur Entfärbung mit Morinpulver geschüttelt. Die von dem durch Reduction der Uebermangansäure erhaltenen Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit war farblos ohne Spur von Fluoreszenz; nach Neutralisation derselben mit Kalilösung und Vermischen mit Alaunlösung entstand eine Spur von Fluoreszenz, welche aber sofort nach Zusatz Morin eintrat. Als bei einem zweiten Versuch eine ähnliche Morinlösung mit Kalipermanganlösung geschüttelt wurde verschwand die rothe Färbung nach einiger Zeit. Die Flüssigkeit war dann gelbbraun im durchscheinenden, schmutzig grüngelb im reflectirten zerstreuten Tageslichte lebhafter fluorescirend im Magnesiumlichte und in den Punkten einer Linse, durch welche das Sonnenlicht fiel wurde.

Wird eine alkoholische Morinlösung mit Silberpulver der Kälte geschüttelt, so wird Silber ausgeschieden, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist röthlich braunlich im durchscheinenden, grünlich braunlich im reflectirten Lichte. Wird das Sonnenlicht durch eine Linse darauf geworfen, so zeigt sich schön gelbe Fluoreszenz. Ueber die Eigenschaften dieser neuen

irenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hiebei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansaurem Kali aus wässriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint. Auch andere Chromogene aus Farbhölzern werden sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässrige Lösung des nach der kurz beschriebenen Methode erhaltenen möglichst reinen Maclurins zeigte weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geissler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennlinsen concentrirten Magnesium- oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geissler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dass, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geissler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten

Löslichkeit des Maclurins und auf der Schwerlöslichkeit des Morins.

Bei solchen Trennungsmethoden der Körper wird von einer vollständigen Trennung derselben niemals die Rede sein können; ein Gemenge, das aus Spuren von Morin und sehr viel Maclurin besteht, wird sich in Wasser vollständig auflösen. Die Massenwirkungen spielen in der Chemie und so namentlich auch bei allen unseren analytischen Arbeiten eine große Rolle und können namentlich bei quantitativen Analysen ganz erwogen werden. Aus denselben Gründen kann den Fängern in der Analyse nicht genug anempfohlen werden, Anwendung von Reagens und sonstigen chemisch- oder physikalisch wirkenden Mitteln hinsichtlich der angewandten Menge innerhalb der nöthigen Schranke zu bleiben, eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Arbeit.

Eine weniger sorgfältig gereinigte, etwas Morin enthaltende, Maclurininlösung, welche längere Zeit bei Gegenwart etwas Essigsäure in Porzellangefäßen aufbewahrt war, also unter Umständen wo sie etwas Thonerde, wenn nur Spuren, aufnehmen konnte, zeigte in der Geissler-Röhre schon für sich allein längs dem oberen Randes der Flüssigkeit einen grünen Rand, und eine deutliche grüne Fluorescenz. Eine durch Morin verunreinigte Maclurininlösung zeigt also für sich schon Fluorescenz. In einer solchen nicht genügend morinhaltigen Maclurininlösung erscheint dann bei Zusatz von Alaunlösung eine schon im zerstreuten Licht sichtbare schöne Fluorescenz.

3) Versuche über den Grad der Verdünnung einer Morinlösung, bei welchem noch durch Zusatz von Thonerdesalzen die Fluorescenz zum Vorschein kommt, und über die Abhängigkeit der Thonerdesalze zur Nachweisung höchst geringe Mengen von Morin.

Die an einem Gemische von Thonerdesalzlösung beobachtete Fluorescenz erscheint schon bei ordentlicher Verdünnung der Morinlösung, worüber folgende einer längeren Versuchsreihe entnommene

ner Tabelle zusammengestellten Resultate Aufschluss ertheilen.

Die mit Thonerdesalzlösungen versetzten Morinlösungen wurden bei den verschiedenen Versuchsreihen auf verschiedene Arten, und zwar durch zerstreutes Tageslicht, durch concentrirtes Sonnenlicht, durch concentrirtes Magnesiumlicht und an der Geissler'schen Röhre beleuchtet. Zu der Versuchsreihe No. I wurden je 20 C.C. Morinlösung angewandt und mit einer genügenden Menge der Thonerdesalzlösung versetzt; die in kleinen Reagensgläsern befindliche Flüssigkeit wurde im zerstreuten Tageslichte beobachtet.

Bei der Versuchsreihe No. II wurde in einer kleinen Geissler'schen Röhre nach Zusatz des Thonerdesalzes beleuchtet. Zur Beobachtung des oberen Randes der Flüssigkeit ist es nöthig die senkrecht stehende Röhre nicht ganz zu füllen. Schon bei Anwendung eines Cubikcentimeters lassen sich die aufgezählten Resultate erzielen.

Bei Versuchsreihe No. III wurden je 100 C.C. der mit Thonerdesalzlösung versetzten Morinlösung in Cylinder von der Grösse der Quevenne'schen Crémometer gefüllt, welche auf einem schwarzen Tische oder vor einer schwarzen Wand aufgestellt wurden. Die Flüssigkeit wurde sowohl von der Seite als auch von oben betrachtet. Noch besser stellt man die Cylinder in einen schwarzen Kasten und lässt das Sonnenlicht durch eine Oeffnung auf die Flüssigkeit fallen, indem man von oben beobachtet.

Bei Versuchsreihe No. IV wurde dieselbe Menge Morinlösung wie bei No. III angewandt, das Sonnenlicht wurde aber mit Hilfe einer Brennlense concentrirt und die Färbung des in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegels beobachtet. Das Auge wurde vor dem directen Sonnenlichte geschützt. Auch der schwarze Kasten vortreffliche Dienste, kann jedoch gar wohl entbehrt werden.

Bei Versuchsreihe No. V wurde mit Magnesiumlicht beleuchtet. Entweder brennt man im dunkeln Zimmer vor der fluorescirenden Flüssigkeit einen Magnesiumdraht ab und beobachtet die über und vor einer schwarzen Fläche stehende Flüssigkeitsschichte sowohl von der Seite als auch von oben,

oder man bedient sich, was weit mehr zu empfehlen ist, der von den Photographen angewandten Magnesiumlampe, durch deren Schirm das Licht nach einer bestimmten Richtung geworfen wird. Durch eine Brennlinse concentrirt man dasselbe und stellt im Brennpunkte die zu untersuchende Morinlösung auf. Vor diese kann man noch ein Kobaltglas halten. Auch hier bedient man sich mit Vortheil eines schwarzen Kastens.

Aus diesen Angaben erhellt, von welcher Intensität die in Morinlösung durch Thonerdesalze hervorgerufene Fluorescenz ist. Wenn nur ein einziger Cubikcentimeter Flüssigkeit mit einem Gehalte von nur $\frac{1}{6000}$ Mgrm. Morin in Untersuchung genommen wird, so beobachtet man beim Hineinwerfen des durch eine Brennlinse concentrirten Sonnen- oder Magnesiumlichtes in die in einem dunkeln Raume stehende Flüssigkeit eine grünliche Färbung. Weiter geht für mein Auge die Empfindlichkeit nicht; bei einer Verdünnung von $\frac{1}{500000}$ kann über die grüne Färbung des Lichtkegels gar kein Zweifel walten.

Wenn das Sonnenlicht zur Verfügung steht, so ist die so sehr empfindliche Methode No. IV die einfachste, um die Fluorescenz zu beobachten; natürlich muss möglichst alles nicht von der Flüssigkeit reflectirte Licht vom Auge fern gehalten werden. Bei Mangel an directem Sonnenlichte ist Magnesiumlicht anzuempfehlen, namentlich wenn eine Photographenlampe und eine Brennlinse angewandt werden. Eine vor der im Brennpunkte aufgestellten Flüssigkeit eingeschaltete kobaltblaue Glasplatte thut gute Dienste. In der Geissler'schen Röhre zeigt sich die Fluorescenz besonders schön. Die damit in Versuchsreihe II erhaltenen Fluorescenzerscheinungen wären noch auffallender und schöner gewesen wenn in einem schwarz ausgekleideten und nicht in einem weiss gegypsten Zimmer experimentirt worden wäre.

Schon bei blosser Betrachtung im zerstreuten Tageslichte lässt sich bei einer nur 3 Zoll hohen in einem Reagensgläschen befindlichen Schichte Morinlösung sofort nach deren Vermischen mit Thonerdesalzlösung bei $\frac{1}{1000000}$ Gehalt an Morin die grüne Fluorescenz wenn auch nur in schwachem Grade wahrnehmen; bei $\frac{1}{3000000}$ Gehalt zeigt sich deutlich grüne Färbung im re-

flectirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei nur $\frac{1}{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerde-lösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cylindern von der Grösse der Quevenne'schen Crémometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je 1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $\frac{1}{20000}$ Alaun sofort lebhaft grüne, bei $\frac{1}{40000}$ etwas schwächere, bei $\frac{1}{50000}$ schwache Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $\frac{1}{10000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz. Bei $\frac{1}{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $\frac{1}{40000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $\frac{1}{80000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cubikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. oder $\frac{1}{500}$ Mgrm. Thonerde enthalten. Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur 1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Résumé.

1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (*morus tinctoria*) fluoresciren nicht.



Wenn sie aber unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze versetzt werden, so erscheint prachtvoll grüne Fluorescenz. *Der aus dem Auszuge des Kubaholzes durch ein Thonerdesalz unter Abstumpfung dessen Säure erhaltene gelbe Niederschlag, der sogenannte Kubaholzthonerdelack, löst sich in salzsäurehaltendem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit auf. Zu Vorlesungsversuchen eignet sich dieses Präparat wegen der Schönheit und Intensität der Fluorescenz ganz besonders, auch wegen des geringen Preises selbst grosser, aus jeder chemischen Farbfabrik zu erhaltenden Massen.*

2) Die Lösungen der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, des Morins und des Maclurins (der Moringerbsäure), fluoresciren für sich allein nicht. Wenn aber die Lösung des Morins mit etwas Thonerdesalzlösung vermischt wird, so tritt die unter 1) erwähnte prachtvoll grüne intensive Fluorescenz auf. Die Lösung des reinen Maclurins zeigt dieses Verhalten nicht, wenn sie aber nur Spuren von Morin enthält, so fluorescirt sie nach Zusatz von Thonerdesalz. Eine Morinlösung, welche etwas Thonerde in sich aufgenommen hatte, zeigt für sich allein schon Fluorescenz.

3) a Die empfindlichste Methode, um in höchst verdünnten Lösungen das Morin nachzuweisen ist die, dass man nach Zusatz von etwas Thonerdesalzlösung den durch eine Brennnlinse in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegel beobachtet. $\frac{1}{5000}$ Mgrm. Morin, gelöst in 1 C.C. verdünnten Alkohols, kann an der grünen Färbung des Lichtkegels erkannt werden.

b Die empfindlichste Methode, um Spuren von Thonerde nachzuweisen, ist die, dass man zu deren Lösung etwas Morinlösung setzt und dann auf gleiche Weise wie bei a verfährt. Noch $\frac{1}{600}$ Mgrm. Thonerde als Salz in 1 C.C. Wasser gelöst liess sich an der grünen Fluorescenz entdecken.

4) Die durch Vermischung der Lösungen anderer Metallsalze mit Morinlösung oder umgekehrt erzeugte grüne Fluorescenz ist im Vergleiche zu der beim Zusammenkommen von Morin und Thonerdesalzen auftretenden eine geringe oder nur spurenweise zu nennen, und dürfte möglicherweise von kleinen Mengen oder blossen Spuren von auf die oder jene

Versuchsreihe No. III. Lösung angewandt. neuen Crémowasch-Unterlage schwarzer Wand beobachtet.	Versuchsreihe No. IV. 100 C.-C. Morinlösung angewandt. Concentrirtes Sonnenlicht angewandt; die Färbung des Lichtkegels beobachtet.	Versuchsreihe No. V. Magnesiumlicht angewandt.
Fluoreszenz im Kasten.	Sehr starke Fluoreszenz, schön grüner Lichtkegel.	Sehr starke Fluoreszenz, schön grüner Lichtkegel.
als bei 1, Fluoreszenz end.	Lebhafte Fluoreszenz, wenn auch geringer wie bei 1.	Lebhafte Fluoreszenz, wenn auch geringer wie bei 1.
deutliche Fluoreszenz, aber viel geringer wie bei 2.	Sehr deutlich grüner Lichtkegel.	Sehr deutliche Fluoreszenz.
deutlich grüne Färbung der Flüssigkeit im reflectirten Lichte.	Deutlich grüner Lichtkegel.	Schon nach 4 Minuten sichtbare Fluoreszenz.
schwach grüne Färbung der Flüssigkeit.	Schwach grüner Lichtkegel.	Nach 24 Stunden Spur von Fluoreszenz.
keine Fluoreszenz.	Noch deutlich aber schwach grüner Lichtkegel; die ganze Flüssigkeit zeigte grünlichen Schimmer.	Nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Licht.
keine Fluoreszenz; in kurzer Zeit grüner Schimmer im reflectirten Lichte. Grenze.	Sehr schwach grünlich gefärbter Lichtkegel; die Flüssigkeit war farblos.	Nach 8 Minuten grünliche Färbung im reflectirten Lichte.
	Kaum erkennbare grüne Färbung des Lichtkegels. Grenze.	Nach 8 Minuten sehr schwache grünliche Färbung im reflectirten Lichte. Grenze.

wobei namentlich auch die Umstände zu ermitteln sind, welche die Reactionen in der oder jener Weise beeinflussen.

Den physikalisch-chemischen Reactionen kann nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt werden. Indem ich auf eine neue Methode der Nachweisung des Morins und namentlich der Thonerde aufmerksam mache, spreche ich die Ueberzeugung aus, dass dieser Fall nicht vereinzelt bleiben wird, sondern dass wir an einer Reihe organischer und unorganischer Substanzen dieselbe Eigenschaft „nach Zusammenkommen mit anderen Substanzen, nicht aber für sich allein, Fluorescenz zu zeigen“ beobachten werden. Ferneren Versuchen bleibt es vorbehalten darüber zu entscheiden ob auch in forensischer Hinsicht wichtige Stoffe diese Eigenschaft besitzen; es wäre diess von hoher Wichtigkeit für die chemische Toxikologie und gerichtliche Chemie, namentlich da unwägbare Spuren von Substanz durch die Fluorescenzanalyse nachgewiesen werden können; ich denke an Reste von leicht veränderlichen Giften.

5) Indem ich beim Zusammenmischen von Thonerde und Morinlösungen die Erscheinung der Fluorescenz beobachtete drängte sich mir die Frage auf: auf welche Weise wirken diese Stoffe auf einander ein, haben wir es hier bloss mit einer physikalischen oder mit einer chemisch-physikalischen Erscheinung zu thun? Nach den Resultaten meiner bisherigen Versuche scheint das letztere der Fall zu sein. Kleine Mengen von Thonerdesalzlösung verursachen in einer verdünnten Morinlösung eine nicht geringere Fluorescenz wie in einer concentrirten, und umgekehrt; setzt man aber zur letzteren eine weitere entsprechende Menge Thonerdesalzlösung, so erscheint eine im Verhältnisse stärkere Fluorescenz. Es bildet sich Morinthonerde, welcher die Fluorescenzerscheinung zuzuschreiben ist.

6) Durch gewisse oxydirende Agentien wie z. B. durch salpetersaures Silberoxyd wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt. Die Silberlösung muss in der Kälte mit der Morinlösung geschüttelt werden, wobei sehr rasch Silber ausgeschieden wird und die gelbe Fluorescenz sehr schnell sich zeigt. Beim Erwärmen der Morinlösung mit

getirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei nur $\frac{1}{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerde-Lösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorschein kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cylindern von der Grösse der Quevenne'schen Crémometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je 1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $\frac{1}{20000}$ Alaun sofort lebhaft grüne, bei $\frac{1}{40000}$ etwas schwächere, bei $\frac{1}{50000}$ schwache Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $\frac{1}{10000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz. Bei $\frac{1}{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $\frac{1}{40000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $\frac{1}{80000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cubikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. oder $\frac{1}{500}$ Mgrm. Thonerde enthalten. Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur 1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Résumé.

- 1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (*morus tinctoria*) fluoresciren nicht.

III.

Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

Von

Richard L. Maly in Olmütz.

(Erste Abhandlung.)

(Im Ausz. aus d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.
Febr. 1868.)

Das Material. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen schien es mir wesentlich, als Ausgangspunkt eine Substanz zu haben, die als chemisches Individuum möglichst accreditirt ist. Eine solche ist aber nur das krystallinische orange aus Chloroformlösungen erhaltene Cholepyrrhin. Leider hat es die grössten Schwierigkeiten sich das entsprechende Rohmaterial in grösseren Mengen zu verschaffen.

Ich habe früher Menschengalle mit Chloroform geschüttelt; dieses Verfahren giebt nur eine sehr beschränkte Ausbeute, abgesehen von dem Unangenehmen des Verfahrens, dem grossen Chloroformverlust und der geringen Reinheit des Präparates.

Etwas bessere Resultate giebt die Anwendung grösserer Mengen von Gallensteinen, die mir in Quantitäten von mehreren Pfunden zu Gebote standen.

Einige von diesen Steinen waren durch alle ihre concentrischen Schichten hindurch kastanienbraun und fast vollständig aus Farbstoff oder einer Calciumverbindung davon bestehend. Diese Steine geben eine sehr lohnende Ausbeute an Cholepyrrhin, aber sind selten; sie stammen meistens von jugendlichen an acuten Krankheiten gestorbenen Individuen.

Die Ochsegallensteine stimmen alle in ihren Eigenschaften vollkommen mit den kastanien- bis eisenoxydfarbigten der Menschen überein. Unter den mir bis jetzt zugekommenen befand sich kein Cholesterinstein, wie sie beim Menschen so häufig sind, und überhaupt war ihr Gehalt an Cholesterin gering. Sie sind aber nicht besonders häufig; von dem ganzen Schlachtvieh, welches z. B. in der hiesigen (Olmützer-) Schlacht-

Weise aufgenommenen Thonerde herrühren. Schon schwachsaure Flüssigkeiten möchten im Stande sein beim längeren Aufbewahren in Glas- und namentlich in Porzellangefässen Thonerde hieraus aufzulösen, deren Gegenwart bei nur sehr geringen Mengen durch die gewöhnliche Analyse nicht, nach Zusatz aber von Morinlösung durch die grüne Fluorescenz sich kundgiebt. Indessen kommt hier in Betracht, dass die durch Thonerdesalze erzeugte Fluorescenz durch geringeren oder grösseren Zusatz von gewissen Metallsalzlösungen vermindert oder ganz aufgehoben werden kann. Sollte sich durch fernere Versuche mit selbst präparirten chemisch reinen Stoffen die Thatsache herausstellen, dass die grüne Fluorescenz nur durch Thonerdesalze erregt werden kann, so wäre damit nicht gesagt, dass auf solche Weise Spuren von Thonerde in jeder beliebigen Mischung mit anderen Stoffen nachgewiesen werden können, da die Anwesenheit anderer Stoffe die Erscheinung der Fluorescenz zum Theile oder ganz verhindern kann. Wichtig scheint mir die Thatsache zu sein, dass Kalk-, Baryt-Strontian-, Magnesia-, Beryllerde-, Kali-, Natron und Ammoniaksalze, sowie gewisse Mineralsäuren, ferner auch organische Stoffe wie Maclurin u. s. w. nach meinen bisherigen Beobachtungen die hier besprochene Fluorescenz nicht verhindern, sondern ihr Auftreten höchstens verzögern. Da aber in den meisten Fällen der Analytiker bei Untersuchung von Gemischen oder chemischen Verbindungen auf ihre einzelnen Bestandtheile diese so viel wie möglich in gewisse Klassen und Gruppen trennen muss, ehe er die einzelnen Stoffe nachzuweisen im Stande ist, so kann auch hier eine Beeinflussung durch die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle von vorn herein unmöglich gemacht werden. Von organischen Stoffen ist die Thonerde wie jede feuerfeste unorganische Substanz durch Glühen an der Luft zu befreien.

Das hier mitgetheilte Mittel um höchst geringe Spuren von Thonerde zu entdecken, ist unstreitig von hoher Wichtigkeit für den Mineralogen und Geognosten, wohl auch für den Thier- und Pflanzenphysiologen. Ueberhaupt ist es eine ernste Aufgabe der Chemie möglichst scharfe Unterscheidungsmittel für die verschiedenen Qualitäten von Materie aufzufinden,

Waschen mit Alkohol und Aether weiter gereinigt. Das Waschen mit Aether bezweckt namentlich Spuren von Cholesterin, welche dem Farbstoff hartnäckig anzuhaften scheinen, wegzubringen. Die Farbe des so gereinigten Cholepyrrhins ist feurig roth-orange, oder so, wie helle Mennige.

Analyse.

I. 0,2770 Grm. aus Menschengallensteinen gaben bei der Verbrennung 0,681 Grm. CO_2 und 0,1545 Grm. H_2O .

II. 0,2734 Grm. Cholepyrrhin aus Ochsen gallensteinen gaben 0,1532 Grm. Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen Substanz:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	67,16	—
Wasserstoff . .	6,18	6,22

Diese Zahlen zeigen mit der Berechnung für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ und mit den analytischen Mittelzahlen von Städeler:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Mittel von Städeler (l. c.)
Kohlenstoff . .	67,13	67,13
Wasserstoff . .	6,29	6,19

eine so grosse Uebereinstimmung, dass ich dadurch über die Zusammensetzung dieses Körpers völlig versichert, nicht weiter Material zu Analysen opfern wollte.

Die äusseren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse des Cholepyrrhins sind zum grössten Theil bekannt. Ueber letztere habe ich noch folgendes hinzuzufügen. Benzol nimmt nur wenig auf, eben so lösen die Hydrocarbure des Petroleums nur unbedeutende Mengen, und sind daher nicht als Ersatz für Chloroform verwendbar. In heissem Amylalkohol löst sich etwas mehr, eben so in fettem Oel und Glycerin. Seifenlösung färbt sich eben noch etwas gelb; Hühner-eiweiss und Speichel lösen keine Spur.

Ammoniak und die ätzenden Alkalien lösen das Cholepyrrhin mit braunrother Farbe. Bei Anwendung der letzteren schien mir früher *) eine Entwicklung von Ammoniak statt zu finden. Dieser Irrthum wurde aber durch eine nicht ganz reine

*) Vorläufige Mittheilung über die Gallenfarbstoffe; dies. Journ. 103, 254.

der Silberlösung tritt die gelbe Fluorescenz nicht auf; wohl aber werden weitere Oxydationsproducte gebildet, welche die Erscheinung der Fluorescenz nicht zeigen. Will man die gelbe fluorescirende Substanz längere Zeit hindurch aufbewahren, so muss das überschüssige Silbersalz entfernt werden, indem sonst namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichtes die gelbe fluorescirende Substanz zerstört, respective weiter oxydirt wird, noch schneller beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

Beim Zusammenbringen der Morinlösung mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Flüssigkeit gelb fluorescirend. Ueber die in beiden Fällen stattfindende chemische Umwandlung des Morins und über die chemische Beschaffenheit der auf beiden Wegen erhaltenen gelb fluorescirenden Substanzen werde ich später Mittheilungen machen, sowie über weitere im Zusammenhange stehende Thatsachen. Ich habe Grund die Vermuthung auszusprechen, dass auch Bestandtheile anderer Farbhölzer ähnlich wie Morin unter passenden Umständen in fluorescirende Producte umgewandelt werden und ähnlich wie Morin eine Anwendung bei der Fluoreszenzanalyse finden können.

An diese kurze Mittheilung der bisherigen Resultate hoffe ich möglichst bald über die nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgedehnten Versuche berichten zu können.

An die in der Basler Naturforschenden Gesellschaft an zwei Abenden gehaltenen Vorträge, an welche ich Versuche mit dem Magnesiumlichte und mit der Geisslerschen Röhre zur Bestätigung des Gesagten anreihete, knüpfte sich eine längere Discussion, aus welcher ich die Bemerkung des Herrn Prof. Fritz Burekhardt hervorhebe, dass schon Robert Boyle sich der einzigen damals bekannten fluorescirenden Substanz, nämlich des Aufgusses von *lignum nephriticum* zu chemischen Zwecken bedient habe, indem er als sauer die Körper ansah, durch deren Einwirkung die Fluorescenz aufhöre, als alkalisch aber die, durch deren Einwirkung die Fluorescenz wieder hergestellt werde. (Siehe Boyle, Experiment. et considerat. de Coloribus. Pars III. Exper. X und besonders Corollarium Exper. X.)

ist nicht ausgemacht, wird aber bei allen vorliegenden Beobachtungen durch nichts wahrscheinlich gemacht. Städeler*) unterscheidet vom Biliverdin einen von ihm Biliprasin benannten Körper, aber dieser Körper ist, wie man beim Lesen von Städeler's Abhandlung finden wird, nicht genügend charakterisirt, und namentlich Biliverdin nur durch eine etwas andere Färbung in alkalischer Lösung unterschieden. Städeler sagt, die Lösung des Biliverdins in Alkalien sei grün, die des Biliprasins braun, während sich beide einem Säurezusatz gegenüber ganz gleich verhalten, nämlich einen grünen flockigen Niederschlag geben. Ich habe bei sehr zahlreichen Versuchen nie eine rein grüne alkalische Biliverdinlösung erhalten, sie war immer braungrün, selbst wenn sie aus dem reinsten Cholepyrrhin dargestellt war. Die Existenz des Biliprasins, welche auf diese eine Farbennuance bei so leicht die Farbe verändernden Körpern begründet ist, scheint mir vorläufig mit grösster Vorsicht aufzunehmen.

Das Biliverdin, von welchem in Folgendem die Rede ist, wurde immer aus krystallisirten Cholepyrrhin gewonnen. Ich habe dabei gefunden, dass es drei Reihen von Reagentien giebt, unter deren Einfluss Cholepyrrhin in Biliverdin übergeht; sie sind:

- 1) Säuren;
- 2) Alkalien;
- 3) Brom und Jod.

Schon vor drei Jahren habe ich angegeben**), dass eine Mischung von Chloroform und Eisessig, welche das Cholepyrrhin löst, dasselbe beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade vollständig in Biliverdin umwandelt, das dabei gelöst bleibt. Die Farbenveränderungen sind bei dieser Reaction so vollständig rein, wie bei kaum einer anderen Einwirkung. Die Bildung des Biliverdins in diesen Röhren, welche zur Hälfte etwa mit dem Flüssigkeitsgemisch erfüllt waren, und in deren übrigem Raum die Luft zum grössten Theil durch den Dampf der Flüssigkeit verdrängt sein musste, schien mir, wie ich schon früher (l. c.) andeutete, nicht der herkömmlichen

*) L. c.

**) L. c.

Auffassung zu entsprechen, dass das Biliverdin ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins sei. Auch andere Säuren, z. B. Salzsäure geben mit Cholepyrrhin erhitzt zur Bildung von grünem Farbstoff Anlass; nur läuft diese Einwirkung bei weitem nicht so schön und elegant ab, weil die Salzsäure ein wenig brauchbares Lösungsmittel für das sich bildende Biliverdin ist. Die grünende Wirkung des sauren Magensaftes auf galligen Vomitus ist ebenfalls bekannt. Ob diese Ergrünung nun doch auf einer Oxydation mittelst des Luftsauerstoffs, bedingt durch den Säureeinfluss beruhe, dachte ich durch die Einwirkung der schwefligen Säure zu constatiren, denn bei Gegenwart dieser Säure konnte von einer Oxydation eines zweiten Körpers keine Rede sein. Der Versuch zeigte, dass die Biliverdinbildung hierbei vollständig ausbleibt. Cholepyrrhin mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Schwefligsäureanhydrid für sich oder in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, gab keine Spur einer Ergrünung; das was sich im Alkohol vom Cholepyrrhin löste, war rein goldgelb.

Nach diesem konnte also die Biliverdinbildung doch noch einen Oxydationsprocess involviren, zu welchem bei den verhältnissmässig kleinen Mengen angewandter Substanz der Luftsauerstoff genügte.

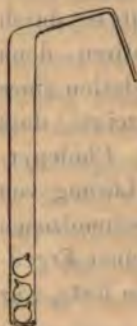
Positivere Resultate habe ich bei Anwendung von Alkalien erhalten.

1) Cholepyrrhin wurde in verdünnter Natronlösung gelöst, ein Theil davon in einem Cylinder mit Quecksilber abgesperrt, der andere in einer Schale locker bedeckt stehen gelassen. Nach wenigen Tagen war letzterer braungrün, und gab mit Salzsäure grüne Biliverdinflocken. Der erstere abgesperrte Theil hatte seine rothbraune Farbe noch nach einem Monat. Nun liess ich in die Kugel des Glascyinders eine Sauerstoffblase aufsteigen: sie wurde langsam aber vollständig absorbirt, eben so eine zweite und dritte unter Ergrünung der Flüssigkeit.

2) Eine eben solche Lösung in schwacher Natronlauge wurde in ein U-förmiges an dem einen Schenkel zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, und dieses durch Neigen vollständig

erfüllt. Hier war demnach nur das eine Ende der U-förmigen Flüssigkeitssäule der Luft ausgesetzt, und wenn der Luftsauerstoff das oxydirende Moment ist, so musste das Ergrünen am offenen Schenkel beginnen, und von da aus durch den Bug sich nach dem zweiten fortpflanzen. Und so war es auch der Fall, nur war natürlich die Farbenveränderung, nachdem sie einmal begonnen hatte, sehr langsam abwärts schreitend.

3) In ein starkes weites Glasrohr brachte ich trocknes Cholepyrrhin, dazu einige dünnwandige mit verdünnter Natronlauge erfüllte Glaskugeln. Das Rohr wurde, wie die Zeichnung zeigt, mit einem capillaren Schnabel versehen und durch Eintauchen in Wasser auf eine bestimmte Temperatur ($23,1^{\circ}\text{C}$) gebracht. Nun wurde die Spitze mit dem Löthrohr rasch zugeschmolzen und die Kugeln zerschellt. Nachdem nach ein paar Tagen die Flüssigkeit grünbraun geworden war, wurde das Rohr wieder in Wasser von $23,1^{\circ}\text{C}$ getaucht und die Spitze unter Wasser abgebrochen. Es füllte sich dabei das Capillarrohr und stürzte noch Wasser in das Innere des Rohrs.



Ich habe diese einfachen Versuche deshalb so ausführlich mitgetheilt, weil man bei der Biliverdinbildung oft kaum begreifen kann, woher der nöthige Sauerstoff kommt. Die Erklärung wird wohl darin zu suchen sein, dass man bei der Kostbarkeit der Substanz immer nur mit recht kleinen Quantitäten arbeitet, und bei dem so bedeutenden Färbevermögen der Gallenfarbstoffe die Erscheinung eine sehr auffallende wird. Auch erinnere ich mich jetzt daran, dass mir, als ich einmal mit grosser Sorgfalt mir eine grössere Quantität Biliverdin aus Cholepyrrhin mittelst Eisessigs in zugeschmolzenen Röhren verschaffen wollte, diess vollständig misslang. Es war eben der Sauerstoff der noch in den Röhren war, viel zu gering, um die Umwandlung hervorzubringen, die bei kleiner Substanzmenge und etwa halber Röhrenfüllung so elegant gelingt.

Demnach betrachte ich die Frage von der Sauerstoffaufnahme als erledigt; die Eigenthümlichkeit den Luftsauerstoff

aus Menschengalle erhaltene Substanz hervorgerufen. Den damals daraus gezogenen Schluss nehme ich daher zurück. Gegenwärtig nach viel weitläufigeren Beobachtungen bin ich vielmehr zu der weiter unten durch Belege begründeten Ueberzeugung gelangt, dass bei dem Uebergange von Cholepyrrhin in Biliverdin kein Ammoniak sich abspaltet, und dass in letzterem Körper gleichwie in ersterem noch dieselbe atomistische Menge Stickstoff enthalten ist.

Von dem Verhalten des Cholepyrrhins zu Reagentien ist die Einwirkung von Brom, auf die ich später zurückkomme, die interessanteste. Jod verhält sich dem Brom ähnlich. Freies Chlor wirkt rasch zersetzend; leitet man von diesem Gas in eine chloroformige Cholepyrrhinlösung, so genügen schon ein paar Blasen diese zu entfärben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cholepyrrhin erst mit derselben rothbraunen Farbe wie in Laugen; nach einiger Zeit wird diese missfarbig, schmutzig dunkelbraungrün. Giesst man die noch rothbraune Lösung in Wasser, so wird alles in dunkelbraunen Flocken ausgefällt, die sich von der farblosen Lösung leicht abfiltriren lassen. Dieser Niederschlag ist nicht mehr Cholepyrrhin, er giebt in Alkohol sehr leicht eine Lösung, die grünbraun ist, bei durchgehendem Lichte aber granatroth. Ammoniak und Kali verändern die Farbe der Lösung nicht wesentlich; auch zeigt sie die Gallenfarbstoffprobe nicht mehr, oder doch nur den Rest davon, indem man an der Grenzschichte der Salpetersäure blos ein Roth bemerkt, das nach unten in gelb übergeht, aber kein grün, blau oder violett.

Cholepyrrhin mit etwas Natronkalk erhitzt giebt neben Ammoniak theerige Körper mit entschiedenem Anilingeruch, jedoch konnte die Anwesenheit dieser Base nicht constatirt werden.

Ueber die Einwirkung von Säuren berichte ich beim Biliverdin.

Biliverdin.

Wir nennen seit Berzelius den grünen Farbstoff der Galle Biliverdin. Ob es mehr als einen grünen Farbstoff giebt,

Farbenton an, der bei Stehen an der Luft ohne Zusatz von Bleisuperoxyd erst nach 3 bis 4 oder 5 Tagen eintritt; versetzt man mit ein wenig Salzsäure und viel Weingeist, so hat man eine Biliverdinlösung. Auf diese Weise lässt sich die zeitraubende Ergrünung an der Luft sehr abkürzen.

Platinschwamm reducirt die Biliverdinbildung von einigen Tagen auf einige Stunden; hat man die rothbraune Lösung in einer flachen Schale, so sieht man vom hineingeworfenen Platinschwamm aus die Farbumwandlungen vor sich gehen.

Uebermangansaures Kali giebt sogleich weitergehende Oxydationsproducte.

Die *Darstellung* des Biliverdins kann nach dem Vorhergehenden verschiedene Wege einschlagen. 1) Entweder man erhitzt die chloroformige Cholepyrrhinlösung mit Eisessig in zugeschmolzenen Röhren, und wäscht mit Wasser die Essigsäure weg; oder 2) man lässt die alkalischen Lösungen einige Tage an der Luft stehen, fällt mit Salzsäure und wäscht mit Wasser aus. Immer wurde zur weiteren Reinigung das Biliverdin in wenig starkem oder absolutem kalten Alkohol gelöst, von dabei etwa bleibenden braunen Flocken filtrirt, und mit Wasser vollständig ausgefällt. Der nun erhaltene flockige schwarzgrüne Niederschlag wurde noch mit Wasser, zuletzt mit Aether gewaschen.

3) Die oben erwähnte Einwirkung des Bleisuperoxyds so wie die des Broms lassen sich noch zweckmässiger zur Darstellung des Biliverdins ausbeuten. Man rührt in die kalische Lösung des Cholepyrrhins langsam Bleisuperoxyd ein, bis eine Probe mit Säuren eine rein grüne Fällung giebt, übersättigt dann das Ganze *schwach* mit Essigsäure, wobei unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit Biliverdinblei niederfällt, das man abfiltrirt. Es wird dann gewaschen bis das Filtrat bleifrei ist, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt, filtrirt und durch Wasser ausgefällt.

Das reine Biliverdin ist ein schwarzer glänzender, gepulvert schwarzgrüner Körper. Es ist geschmack- und geruchlos, und benetzt sich schwer mit Wasser. Bei 100° getrocknet giebt es etwas hygroskopische Feuchtigkeit ab, bleibt bei

dieser Temperatur dann unverändert an Gewicht, ist aber so getrocknet sehr hygroskopisch.

Das reinste getrocknete Biliverdin löst sich in Alkohol nicht mit feurig grüner, sondern mit mehr saftgrüner Farbe. So wie aber dieser Lösung nur eine Spur einer Säure (Salz-, Schwefel-, Essigsäure) zugefügt wird, so wird sie prächtig rein grün.

Die alkoholische Biliverdinlösung giebt nach Zusatz von ein wenig Ammoniak mit Chlorcalcium einen dunkelgrünen in Wasser nicht löslichen Niederschlag; mit Silbernitrat eine flockige dunkelbraune Fällung unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Dieses *Biliverdinsilber* löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Ammoniak mit dunkelkastanienbrauner Farbe. Das auf ähnliche Weise mittelst Bleizucker dargestellte *Biliverdinblei* ist braungrün flockig.

Mit concentrirter Schwefelsäure verrieben löst sich das Biliverdin mit grüner Farbe, und wird von Wasser unverändert daraus in grünen in Alkohol löslichen Flocken ausgefällt.

In kohlensauen und ätzenden Alkalien löst es sich mit saftgrüner oder braungrüner Farbe. Es wird nur in unbedeutender Menge von Aether aufgenommen, und nicht von Chloroform, löst sich aber sehr leicht, sobald dem Chloroform nur einige Tropfen Alkohol zugesetzt werden. Es löst sich ferner in Eisessig, in einem Gemenge desselben mit Chloroform und auch in gewöhnlicher starker Essigsäure, in diesen Flüssigkeiten mit besonders schöner Farbe.

Das Biliverdin ist nicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Amylalkohol und Jodäthyl, wohl aber leicht in beiden letzteren, wenn diesen ein wenig Aethylalkohol zugefügt wurde.

Methylalkohol löst das Biliverdin so leicht wie der gewöhnliche Alkohol.

Analyse.

I. 0,2400 Grm. Biliverdin gaben 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,2905 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,1585 Grm. Wasser.

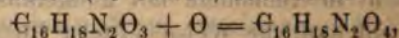
III. 0,3356 Grm. Substanz einer dritten Darstellung gaben mit Natronkalk geglüht etc. 0,204 Grm. Platin.

IV. 0,3465 Grm. einer vierten Darstellung gaben eine 0,210 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak.

Diesen Resultaten entsprechen nach Abzug von circa 2 p.C. Asche bei III und IV (die Substanz von I und II war aschefrei) folgende Procentzahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	63,74	—	—	—
Wasserstoff	5,97	6,05	—	—
Stickstoff	—	—	8,77	8,74

Würde das Cholepyrrhin wenn es in Biliverdin übergeht, ein Atom Sauerstoff (16 Gewth.) aufnehmen:

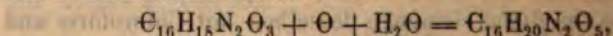


so wäre die Formel des Biliverdins $C_{16}H_{15}N_2O_4$ und dieser entspricht die Berechnung:

Kohlenstoff	63,58
Wasserstoff	5,96
Stickstoff	9,26
Sauerstoff	21,19

welche mit den gefundenen Zahlen nur ein wenig im Stickstoffgehalt abweicht.

Nähme das Cholepyrrhin, wie Städelers angiebt, auch noch ein Molekül Wasser auf:



so würde der Kohlenstoffgehalt im Biliverdin bis auf 60,00 p.C. sinken. Ich glaube daher die erstere Formel für die richtige halten zu müssen. Die vollständige Erschöpfung meines Materiales, durch welche der Abschluss dieser ersten Abhandlung veranlasst ist, hindert mich vorläufig an einer letzten, noch nothwendigen Controlanalyse des Biliverdins.

Absorptionsspectra der Gallenfarbstoffe.

Eine chloroformige Cholepyrrhinlösung vor den Spalt eines Spectralapparates gebracht, löscht das ganze Blau und Violett aus, bis etwa zur Linie 70 nach der Bunsen'schen Scala. Sehr verdünnte eben noch gelbe Lösungen nehmen noch das Violett hinweg.

Lösungen von Cholepyrrhin in wässerigem Ammoniak

u absorbiren und chemisch zu binden hat, wie wir wissen, ist nichts seltsames; Indigweiss, Gallussäure und Pyrogallussäure in alkalischer Lösung verhalten sich eben so wie Cholepyrrhin.

Ich habe erwähnt, dass es ausser Säuren und Basen noch eine dritte Reihe von Körpern giebt, welche Biliverdin aus Cholepyrrhin erzeugen; es sind diess die Haloide Brom und Jod. Namentlich überraschend schön ist die Umwandlung mittelst Brom. Bringt man Cholepyrrhin unter eine Glasglocke, in der sich mit feuchter Luft gemischter Bromdampf befindet, so färbt es sich bald dunkel, und wird nicht mehr von Chloroform, aber von Weingeist mit rein grüner Farbe gelöst. Da aber dabei die Bromwirkung leicht etwas zu weit geht, so kann man den Versuch viel vortheilhafter in folgender Weise anstellen. Man versetzt eine gelbe chloroformige Cholepyrrhinlösung mit einer recht verdünnten alkoholischen Lösung von Brom. Schon die ersten Tropfen machen die Flüssigkeit dunkel saftgrün, und es lässt sich sehr leicht bei weiterem vorsichtigen Bromzusatz der Punkt treffen, bei dem die ganze Flüssigkeit ein reines prachtvoll feuriges Grün zeigt*). In diesem Momente ist alles Cholepyrrhin in Biliverdin übergegangen, und die Flüssigkeit kann wochenlang stehen, ohne sich zu verändern.

Es ist leicht, die Ursache der Oxydation hier zu erkennen, da wir ja wissen, dass die Einwirkung der Haloide bei Gegenwart einer oxydirbaren Substanz und Wasser (hier aus dem immer etwas feuchten Chloroform und dem zugesetzten Weingeist stammend) auf einen Oxydationsprocess hinausläuft. Das was der atmosphärische Sauerstoff so langsam vollbringt, erreicht der sich in stat. nasc. befindliche in wenigen Secunden.

Die rasche Oxydationswirkung des nascirenden Sauerstoffs kann man noch auf eine andere Weise darthun. Rührt man in eine frisch bereitete alkalische rothbraune Cholepyrrhinlösung behutsam etwas Bleisuperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit bevor zwei Minuten verstreichen, jenen grünbraunen

*) In diesem Gemenge von Chloroform mit nur wenig Alkohol bleibt das Biliverdin gelöst.

Wird diese weinrothe Flüssigkeit mit Wasser in Ueberschuss versetzt, so fällt ein hell eisenoxydfarbiger flockiger Körper nieder, der immer dieselben Eigenschaften zeigt, aber nicht krystallisirt, und daher keine Garantie für seine Reinheit bietet. Ohne jetzt näher auf ihn einzugehen, will ich nur erwähnen, dass er in der That sehr viel sauerstoffreicher ist, als Cholepyrrhin oder Biliverdin, während Kohlenstoff und Wasserstoff zurücktreten. Folgende Zahlen zeigen dieses:

	Sauerstoff	Kohlenstoff
Cholepyrrhin enthält	16,79 p.C.	67,13 p.C.
Biliverdin	21,19 "	63,58 "
Neuer Körper	30,39 "	55,23 "

Mag nun dieser neue Körper nicht völlig rein erhalten worden sein, so viel zeigt seine Analyse sicher, dass die Oxydation noch weit über die Bildung des Biliverdins hinaus fortschreitet.

Die einzelnen farbigen Flüssigkeiten bringt man bei der erwähnten Behandlung mit salpetriger Säure zuweilen ganz rein zu Stande, aber es lässt sich die Einwirkung derselben schwer regeln, da die salpetrige Säure auch nach beendigtem Einleiten noch fortwirkt.

Später habe ich ein Mittel gefunden, das in besonders glatter Reaction und genau zu bestimmender Wirkung alle diese einzelnen Stadien festzuhalten vermag. Es ist diess das Brom, von dem schon erwähnt wurde die Bildung des ersten Oxydationsproductes des Biliverdins. Führt man mit dem Zusatz der verdünnten alkoholischen Bromlösung fort, so wird die Flüssigkeit prachtvoll dunkelblau, und bleibt wochenlang unverändert. Noch mehr Brom macht die Flüssigkeit durch ein schmutzigeres Violett hindurch rein dunkelroth, endlich hell weinroth.

Die Reihenfolge dieser Farben ist demnach dieselbe, wie sie bei Einwirkung der Salpetersäure von oben herab sich einstellt, und wie bei der salpetrigen Säure.

(Die oben erwähnte chloroformige dunkelblaue Flüssigkeit mit einer Chloroformlösung von Cholepyrrhin versetzt, simulirt die rein grüne Farbe von Biliverdin, von dem sie doch nichts enthält. Lässt man sie verdampfen, so sieht man in der

Schale abwechselnd blaue und gelbe Ringe, und Alkohol zieht den blauen Körper allein aus, unter Zurücklassung des Cholepyrrhins.)

Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die bei der Gallenfarbprobe sich bildenden Körper weitere Oxyde des Cholepyrrhins darstellen, die zwischen Biliverdin und dem Körper der weinrothen Lösung mit 30 p.C. Sauerstoff stehend, mit diesen eine *mehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe* bilden. Jedenfalls existiren noch ein blauer und rother Körper und das hellbraune Endproduct, während der violette wahrscheinlich ein Gemenge des rothen und blauen ist.

Nachdem im Brom ein Mittel zu ihrer Fixirung und Reindarstellung gefunden ist, werde ich in dieser Richtung meine Versuche zu erweitern suchen.

IV.

Ueber das Akazga.

Dieses in Westafrika zu Gottesgerichtsurtheilen benutzte Gift, von dem zuerst du Chaillu und Winwood Reade sprechen und Pecholier und St. Pierre die giftige Wirkung geprüft haben, erhielt Th. R. Fraser (Chem. News. 1867, No. 411, p. 203) in genügender Menge zur Untersuchung von dem Rev. Buchnell in Baraka. Dieser und Dr. Nassau in Bonita lieferten auch interessante Nachrichten über seine Anwendung.

Das Gift ist in Afrika unter dem Namen Akazga (nkazga = verderben), Bonedon, Ikaja und Quai bekannt und findet in einem grossen District nördlich und südlich vom Aequator an der Westküste und viele Meilen ins Land hinein Anwendung. Man schätzt die Anzahl der damit jährlich vergifteten Menschen auf mehrere Tausend, wovon 50 p.C. Todesfälle.

Das Akazga kam an in zusammengebundenen langen, dünnen und krummen Stengeln, meist mit daransitzenden Wurzeln, bisweilen mit blättertragenden Zweigen, selten als ganz complete Pflanze. Die Länge betrug zwischen 4 und 8 Fuss,

die Rinde war gelblich orange, hie und da hellroth, häufig mit einer grauen Auswitterung bedeckt, und hängt fest am Stamm, liess sich aber nach mehrtägigem gelinden Erwärmen leicht ablösen; inwendig sieht sie hellbraun aus. Zwischen Rinde und Stamm fanden sich bei einigen Exemplaren eine reiche Zahl kleiner glänzender Krystalle, die nicht näher untersucht wurden. Die Blätter sind gegenständig, eiförmig zugespitzt, die Spitze besteht häufig aus einer mehr als zolllangen linearen Verlängerung. Die Pflanze scheint zu den Loganiaceen zu gehören, aber zu sicherer Bestimmung reichte das Material nicht aus.

Mittelst 85procentigen kochenden Weingeistes liess sich aus der Rinde 15 p.C. Extract gewinnen, welches einen bitteren nicht anhaltenden Geschmack besass, und das wirksame Princip enthielt. Letzteres versuchte der Vf. in folgender Art zu gewinnen: das Extract wurde mit sehr verdünnter Weinsäurelösung behandelt, die dabei resultirende gelbbraune saure Lösung mit Aether mehrmals nach einander geschüttelt, um Farbstoff zu entfernen, und dann mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange ein flockiger Niederschlag fiel. Dann schüttelte man mit Aether, zog diesen ab, schüttelte ihn 3mal mit Wasser und goss ihn in eine verdünnte Weinsäurelösung. So oft die Berührung beider stattfand, entstand Trübung und bei nochmaligem Schütteln Klärung; man zieht daher mit Aether aus, so lange dieser sich mit Weinsäure noch trübt. Nachdem nun diese Lösung mässig erwärmt und aller Aether vertrieben ist, fällt man sie wieder mit kohlensaurem Natron und erhält einen dicken flockigen farblosen Niederschlag, den man auf dem Filter abwäscht und im Vacuo trocknet.

Die auf diese Weise gewonnene farblose und amorphe Substanz ist das Akazga-Gift, welches die Eigenschaft eines Alkaloids besitzt. Die Ausbeute daran beträgt circa 2 p.C. vom Gewicht der Rinde.

Es löst sich in etwa 60 Th. kaltem absoluten Alkohol, in 16 Th. Weingeist von 85 p.C., in 120 Th. wasserfreiem Aether und in 13000 Th. Wasser von $+15^{\circ}$ C., sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und in Aether von 0,735 spec. Gew. Aus langsam verdampfendem Weingeist kann es

verhalten sich ähnlich. Sind sie so gefärbt wie etwa eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kalium, so erscheint das Sehfeld vom violetten Ende bis nahe an die Natriumlinie (50) vollständig schwarz, und ziemlich scharf abgegrenzt; wird die Lösung verdünnt, so erscheint allmählich gelb und grün, aber etwas verwischt. Selbst Lösungen, die so verdünnt sind, dass sie bei Lampenlicht fast farblos erscheinen, also bei der färbenden Kraft des Cholepyrrhins in ammoniakalischen Lösungen *) kaum mehr wägbare Spuren enthalten, löschen noch einen guten Theil von Violett aus.

Biliverdin in alkoholischer Lösung zeigt Absorptionen nach beiden Enden des Spectrums. In stark gefärbten Schichten geht nur grünes Licht hindurch, in etwas verdünnteren erscheint zunächst gelb, orange und ein Theil des Roth, später blau und violett; das alleräusserste Roth wird noch von sehr verdünnten Lösungen hinweg genommen.

Die weiteren Oxydationsproducte des Cholepyrrhins.

Nachdem erwiesen ist, dass das Biliverdin ein Oxyd des Cholepyrrhins, und zwar das niederst mögliche ist, da es nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat, war es wahrscheinlich, dass alle die verschiedenfarbigen Körper, die bei der gewöhnlichen Gallenfarbprobe auftretend, die mehrfarbigen Ringe zeigen, weitere Oxyde darstellen, und dass diese auf Kosten der Salpetersäure als einem leicht sauerstoffabgebenden Körper entstehen, während die Wirkung der übrigen Säuren bei der Biliverdinbildung stehen bleibt.

Es war deshalb zunächst von Wichtigkeit die Producte der verschiedenen Stadien der Einwirkung fest zu halten, und in grösserer Menge darzustellen. Eine lange Versuchsreihe, die aber noch nicht abgeschlossen ist, habe ich mit salpetriger Säure angestellt. Leitet man dieses Gas, aus Arsenigsäureanhydrid + Salpetersäure entwickelt, in Alkohol, in welchem Cholepyrrhin aufgeschwemmt ist, so erhält man nacheinander eine dunkelgrüne, blaue, violette und rothe Flüssigkeit, die schliesslich einen sich nicht mehr verändernden hellweinrothen Ton annimmt.

*) Städeler, l. c.

Brom absorbirbar) und ein von Brom nicht absorbirbarer Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich Propylwasserstoff) fort, während eine Flüssigkeit hinterbleibt, die zwischen $50-70^\circ C$. übergeht. Diese besteht hauptsächlich aus Diisopropyl, vermischt mit Aether und Isopropyljodid. Man entfernt letztere durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, rectificirt und behandelt das Destillat mit Schwefel-Salpetersäure, so lange noch Jod frei wird, wäscht dann, trocknet die Flüssigkeit und rectificirt sie über Kalium. Das so gewonnene Diisopropyl ist farblos, beweglich, von schwach ätherischem Geruch wie Hexylwasserstoff, von 0,6769 spec. Gew. bei 10° und 58° Siedepunkt. Es ist verschieden von allen ihm isomeren Kohlen-

wasserstoffen und kann durch die Formel $C_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array} \right.$ d. h. Tetramethyläthan ausgedrückt werden.

Durch Behandlung mit Chlor in der Kälte geht das Diisopropyl in eine farblose Flüssigkeit von 122° Siedepunkt, dem Geruch des Hexylchlorids, dem spec. Gew. = 0,8943 bei 14° und der Zusammensetzung $C_6H_{13}Cl$ über.

Wenn Jod in Diisopropyl gelöst und Chlor eingeleitet wird, entsteht nichts von dem vorigen Chlorid, sondern wesentlich das Bichlorid, welches ein fester Körper ist und von Nebenproducten durch Destillation mit Wasser getrennt werden kann. Es geht mit Wasserdämpfen über. Auch kann man es durch starke Abkühlung aus seinen Nebenproducten auskrystallisiren. Es bildet kleine farblose Krystalle $C_6H_{12}Cl_2$ von Kamphergeruch, leicht in Alkohol und Aether löslich, ohne zu schmelzen sublimirbar, in geschlossener Röhre bei 160° schmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur schnell flüchtig.

Mit Kalibichromat und Schwefelsäure verwandelt es sich in Kohlensäure und Essigsäure.

Amyl-Isopropyl, C_8H_{18} . Wenn ein mit Aether versetztes Gemisch von Amyljodid und Isopropyljodid mit Natrium behandelt wird, so erhält man unter heftiger Einwirkung Pro-

hale abwechselnd blaue und gelbe Ringe, und Alkohol zieht in blauen Körper allein aus, unter Zurücklassung des Chole-
rrhins.)

Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die bei der Gal-
sfarbprobe sich bildenden Körper weitere Oxyde des Chole-
rrhins darstellen, die zwischen Biliverdin und dem Körper
er weinrothen Lösung mit 30 p.C. Sauerstoff stehend, mit
essen eine *mehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe* bilden.
edenfalls existiren noch ein blauer und rother Körper und
as hellbraune Endproduct, während der violette wahrschein-
ch ein Gemenge des rothen und blauen ist.

Nachdem im Brom ein Mittel zu ihrer Fixirung und Rein-
arstellung gefunden ist, werde ich in dieser Richtung meine
Versuche zu erweitern suchen.

IV.

Ueber das Akazga.

Dieses in Westafrika zu Gottesgerichtsurtheilen benutzte
Gift, von dem zuerst du Chaillu und Winwood Reade
sprechen und Pecholier und St. Pierre die giftige Wirkung
geprüft haben, erhielt Th. R. Fraser (Chem. News. 1867,
No. 11, p. 203) in genügender Menge zur Untersuchung von
dem Rev. Buchnell in Baraka. Dieser und Dr. Nassau in
Lomita lieferten auch interessante Nachrichten über seine An-
wendung.

Das Gift ist in Afrika unter dem Namen Akazga (nkazga
= verderben), Bonedon, Ikaja und Quai bekannt und findet
in einem grossen District nördlich und südlich vom Aequator
an der Westküste und viele Meilen ins Land hinein Anwen-
dung. Man schätzt die Anzahl der damit jährlich vergifteten
Menschen auf mehrere Tausend, wovon 50 p.C. Todesfälle.

Das Akazga kam an in zusammengebundenen langen,
dünnen und krummen Stengeln, meist mit daransitzenden Wur-
zeln, bisweilen mit blättertragenden Zweigen, selten als ganz
complete Pflanze. Die Länge betrug zwischen 4 und 8 Fuss,

ser, dagegen lieferte er mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) eine krystallisirbare Säure, aber in beiden Fällen war die Ausbeute für genauere Untersuchung zu spärlich.

VL

Ueber das Thionessal.

Die Angabe Laurent's, dass bei Zersetzung des Schwefelbenzens in der Hitze Schwefelwasserstoff, Stilben, Thionessal und Schwefelkohlenstoff sich bilden, bestreitet Dr. Fleischer in Rücksicht auf die letzte Substanz, und diess ist von Wichtigkeit, weil die Zersetzungsgleichung eine andere werden muss und dadurch Laurent's Formel des Thionessals unwahrscheinlich wird. Der Vf. vertauscht daher dieselbe $C_{26}H_{18}S$ mit der $C_{28}H_{20}S$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 192).

Bekanntlich erhielt Märker (dies. Journ. 98, 108) aus dem Benzylsulfür unter andern Thionessal und der Vf. benutzte dasselbe Material. Er destillirte zuerst mit einfachem Brenner, wobei zuerst Toluol und Benzylsulphydrat übergingen und das Stilben (Toluylen) im Retortenhals erstarrte. Dann zerschlug er die Retorte, vertheilte ihren Inhalt in mehrere kleine Retorten und erhitze diese mit dreifachem Brenner, wobei Tolallylsulfür und Thionessal übergingen. Man zieht das Destillat mit Aether aus, welcher das erstere löst, und behandelt den Rückstand mit viel siedendem absoluten Alkohol. Aus diesem krystallisirt beim Erkalten das Thionessal heraus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlauge enthält noch Tolallylsulfür.

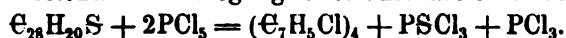
Die langen weissen Nadeln des Thionessals schmelzen bei 180° und verbrennen sehr schwer, sie werden von schmelzendem Kalihydrat oder durch Natrium nicht verändert. Die Zusammensetzung ist $C_{28}H_{20}S$.

	Ber.	Fleischer		Laurent	Märker	
C	86,6	86,7	86,7	86,35	86,1	85,9
H	5,2	5,2	5,4	4,9	5,3	5,2
S	8,2	—	—	8,8	—	8,8

Brom bei Anwesenheit von Wasser verwandelt das Thionessal in dreifach gebromtes $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{S}$, welches in Weingeist und Aether unlöslich, aus heissem Petroleum in harten kleinen Krystallen von $265 - 270^\circ$ Schmelzpunkt anschiesst. Durch Behandlung mit Brom geht diese Verbindung in Tetrabromthionessal über, welches durch weitere Einwirkung von Brom und Wasser in eine feste Bromverbindung, Schwefelsäure und ein öliges Product zerfällt.

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure verwandelt sich Thionessal in ein unlösliches Pulver, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$, und Schwefelsäure, so dass im Filtrat keine organische Substanz mehr sich vorfindet. Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ bildet aus heissem Benzol abgeschieden kurze weisse glänzende Nadeln von 214° Schmelzpunkt, schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich.

Durch Phosphorchlorid erhielt man aus Thionessal ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel, welches mit Wasser erstarrt und mit Natronlauge Schwefelwasserstoff entwickelt. Nachdem dieses vorbei ist, kann man noch Wasser mit Aether-Weingeist, durch Aether eine in Nadeln krystallisirende Verbindung ausziehen, die bei $130 - 132^\circ$ schmilzt und aus n. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}$ besteht. Die Zerlegung ist so anschaulich zu machen:



Mittelt rauchender Salpetersäure geht Thionessal zuerst in ein Nitroproduct $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$, dann in $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$ und zuletzt in Nitrodracylsäure über, wobei aller Schwefel als Säure austritt.

Nitrothionessal $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$. Es bildet sich bei Anwendung von rauchender Salpetersäure neben Nitrodracylsäure und fällt bei Wasserzusatz als hellgelbes Pulver, welches in Aether und Alkohol fast unlöslich, in viel kochendem Petroleum löslich ist, über 250° schmilzt und weiterhin verpufft.

Die schwefelfreien Natronverbindungen, welche durch fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure vor dem Endproduct (Nitrodracylsäure) entstehen, sind theils leicht, theils schwerer, theils gar nicht in Weingeist löslich und entsprechen sämmtlich nahezu der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_3$, aus welcher einfach durch Hinzutritt von O Nitrodracylsäure ent-

steht. Diess bewerkstelligt man langsam durch Behandlung mit Chromsäure, schnell durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure bis 150° .

Die Nitrodracylsäure erhielt der Vf. in langen weissen Nadeln von 240° Schmelzpunkt, aus Weingeist in Blättchen. Ihr Barytsalz bildet gelbliche gut ausgebildete Prismen $\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ba} + 5 \text{ aq.}$ ($\text{Ba} = 68,6$).

Sie wurde zur Feststellung der Identität durch Zinn- und Salzsäure in Amidodracylsäure übergeführt und diese besass alle von Beilstein angeführten Eigenschaften.

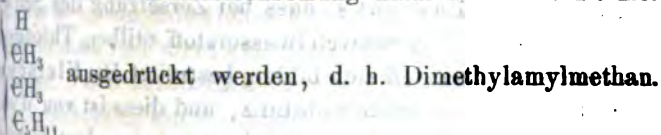
Wurde das Bromthionessal mit Salpetersäure behandelt, so entstand nach Zusatz von Wasser ein gelbes in Alkohol schwer lösliches Pulver $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Br}_3(\text{NO}_2)_4\text{O}_6$ und aus der davon getrennten Mutterlauge schied sich eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 180° schmelzende Säure $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Br}_3(\text{NO}_2)_4\text{O}_4$ ab. Letztere lieferte ein gelblich warzenförmig krystallisirendes Barytsalz, welches 8 aq. enthält.

In kalter rauchender Schwefelsäure geht Thionessal unter Entwicklung schwefliger Säure in eine Säure über, welche aus dem Barytsalz isolirt als zerfliessliche Masse, durch Fällen mit Weingeist in glänzenden Blättchen, oder langsam daraus krystallisirt in büschelförmigen Nadeln gewonnen werden kann. Diese bestehen aus $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_4$, schwärzen sich bei 250° und verbrennen ohne zu schmelzen. Ihr Barytsalz hatte die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{BaSO}_4 + 4 \text{ aq.}$ und gab erst bei 150° das Wasser ab; es bildet harte weisse in Wasser leicht lösliche Krusten. Das Zinksalz ist sehr leicht in Wasser löslich, wird durch Alkohol gefällt.

Durch stark glühenden Natronkalk zersetzt sich das Thionessal in ein leichtes schwefelgelbes Pulver, welches sich leicht in Aether, langsam in Alkohol löst, bei 165° schmilzt und die Zusammensetzung des Tolallylsulfurs $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}$ besitzt.

len, Propylwasserstoff (?), Diisopropyl, Diamyl und Amylpropyl. Um letzteres rein zu erhalten, wird die vom Jodtrium abdestillirte Flüssigkeit so lange mit Natrium erhitzt, bis dieses noch angreift, dann fractionirt und der bei 100—120° ergegangene Antheil mit Schwefel-Salpetersäure behandelt und zuletzt über Natrium rectificirt.

Das Amyl-Isopropyl ist farblos, leicht beweglich, schwach riechend, von 0,698 spec. Gew. bei 16,5° und 109°—110° Siedepunkt. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel



Siedepunkt und spec. Gew. sind ganz gleich denen des Dibutyls, und beide scheinen identisch zu sein; diess stimmt auch mit Erlenmeyer's Ansicht überein, wonach der Gährungsbutylalkohol = Methylalkohol, in dem 1 At. Wasserstoff durch Isopropyl ersetzt ist, Gährungsamylalkohol aber = Aethylalkohol, in welchem 1 At. Wasserstoff seines Methyls durch Isopropyl ersetzt ist.

Durch Chlor entsteht aus Amylisopropyl eine farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit $C_8H_{17}Cl$ von 165° Siedepunkt und 0,8834 spec. Gew. bei 10,5°. Sie ähnelt sehr ihrem isomeren Caprylchlorid.

Mit Jod und Chlor gleichzeitig behandelt, liefert das Amylisopropyl ein Gemenge, aus welchem keine bestimmte Verbindung abscheidbar ist. Das zwischen 170 und 180° Uebergehende ist wesentlich das vorige Chlorid, wahrscheinlich mit Isomeren gemengt.

Gegen Kalibichromat verhält es sich wie das Diisopropyl.

Um Vergleichungspunkte zu gewinnen, hat der Vf. die Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe mit Oxydationsmitteln behandelt, in der Erwartung charakteristische Producte zu bekommen. Der Hexylwasserstoff zerfiel mit Chromsäure in Kohlensäure, Essigsäure und Wasser, mit Uebermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Was-

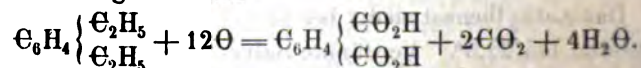
die Eigenschaften der aus Bromtoluol bereiteten Bromdracylsäure. Zur völligen Sicherung der Identität wurde auch noch die Säure nitrit und daraus die Nitrobromdracylsäure (von 198—199° Schmelzpunkt, in feinen Nadeln sublimirbar) gewonnen, so dass es unzweifelhaft ist: die aus Bromäthylbenzol entstehende Säure ist völlig identisch mit der aus Bromtoluol resultirenden.

Diäthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$. Darstellung aus Bromäthyl-

benzol und Bromäthyl ganz so wie die des vorigen. Die Reaction verläuft aber nicht so glatt, es bildet sich dabei Aethylbenzol zurück und dieses muss durch fractionirte Destillation abgeschieden werden.

Die gereinigte Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ist wasserhell, von angenehmen Geruch, 178—179° Siedepunkt und 0,8707 spec. Gew. bei 15,5°. Sie liefert mit rauchender Schwefelsäure die Diäthylbenzolschwefelsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}_3$ in zerfliesslichen Blättchen, deren Barytsalz eine weisse Masse und das Kalisalz feine Nadeln bilden.

Durch Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt sich das Diäthylbenzol zu äusserst wenig einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Essigsäure) und zu Terephtalsäure; dafür lässt sich die Gleichung aufstellen



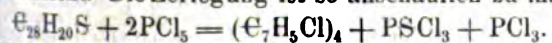
Durch concentrirte Salpetersäure verwandelt es sich zunächst in eine flüssige Nitroverbindung, weiterhin beim Kochen, in eine krystallisirbare Säure, die nicht Terephtalsäure ist.

Das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure ist wichtig, weil dadurch die Frage entschieden wird, ob man aus den Oxydationsproducten aromatischer Kohlenwasserstoffe auf ihre Constitution schliessen kann, was Kekulé nicht für alle Fälle zugiebt, insofern aus zwei isomeren ungleich constituirten Kohlenwasserstoffen, gleiche Oxydationsproducte gäben. Die Vf. waren dieser Ansicht nicht und wurden in ihrer eignen, dass in solchen Fällen ungleiche Oxydationsproducte entstehen, bestärkt durch das Verhalten des Diäthylbenzols. Dieses liefert eine mit der Xylylsäure isomere Säure, Aethyl-

Brom bei Anwesenheit von Wasser verwandelt das Thioal in dreifach gebromtes $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{S}$, welches in Wein- und Aether unlöslich, aus heissem Petroleum in harten Krystallen von $265 - 270^\circ$ Schmelzpunkt anschiesst. Nach Behandlung mit Brom geht diese Verbindung in Tetramthionessal über, welches durch weitere Einwirkung von Brom und Wasser in eine feste Bromverbindung, Schwefelure und ein öliges Product zerfällt.

Durch chlorsanres Kali und Salzsäure verwandelt sich Thionessal in ein unlösliches Pulver, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$, und Schwefelure, so dass im Filtrat keine organische Substanz mehr sich findet. Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ bildet aus heissem Benzol abgeschieden kurze weisse glänzende Nadeln von 214° Schmelzpunkt, schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich.

Durch Phosphorchlorid erhielt man aus Thionessal ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel, welches mit Wasser erstarrt und mit Natronlauge Schwefelwasserstoff entwickelt. Nachdem dieses vorbei ist, kann man noch Wasser mit Aether-Weingeist, durch Aether eine in Nadeln krystallisirende Verbindung ausziehen, die bei $130 - 132^\circ$ schmilzt und aus $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}$ besteht. Die Zerlegung ist so anschaulich zu machen:



Mittels rauchender Salpetersäure geht Thionessal zuerst in ein Nitroproduct $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$, dann in $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_3\text{O}$ und zuletzt in Nitrodracylsäure über, wobei aller Schwefel als Säure austritt.

Nitrothionessal $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_4\text{S}$. Es bildet sich bei Anwendung von rauchender Salpetersäure neben Nitrodracylsäure und fällt bei Wasserzusatz als hellgelbes Pulver, welches in Aether und Alkohol fast unlöslich, in viel kochendem Petroleum löslich ist, über 250° schmilzt und weiterhin verpufft.

Die schwefelfreien Natronverbindungen, welche durch fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure vor dem Endproduct (Nitrodracylsäure) entstehen, sind theils leicht, theils schwerer, theils gar nicht in Weingeist löslich und entsprechen sämmtlich nahezu der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}$, aus welcher einfach durch Hinzutritt von O Nitrodracylsäure ent-

gesäuerte wässerige Lösung einer salpetrigsauren Monoaminbase beim Kochen in Stickstoff, Wasser und Alkohol ziemlich ruhig zerfällt und dass dabei wenigstens $\frac{1}{4}$ der angewandten Base an reinem Alkohol gewonnen werden kann.

Um das salpetrigsaure Salz der Aminbase zu bereiten, blieb kein anderer Ausweg als die Wechselersetzung ihres Hydrochlorats mit salpetrigsaurem Silberoxyd. Es wurde dann die schwach angesäuerte Lösung des salpetrigsauren Monoamins in einem Kolben gekocht, welcher mit 2 hohen, engen, in kaltem Wasser stehenden Cylindern verknüpft war, und diese standen mit einer 5 Fuss langen, mit Bimsteinstücken gefüllten Röhre in Verbindung, durch welche von oben langsam Wasser herabrieselte.

Wenn die salpetrigsaure Lösung nicht fortdauernd schwach reagirt, so ist die Zersetzung des Amins unvollständig, aber selbst wenn man die saure Reaction erhält, bildet sich doch zuletzt eine stickstoffhaltige Substanz in geringer Menge als Nebenproduct.

Aus 15,5 Grm. Aethylamin erhielt der Vf. 4 Gr. reinen Aethylalkohol, der alle Eigenschaften des zur Bereitung des Aethylamins verwandten Gährungsalkohols besass, ferner 2 Grm. einer bei 170—172° siedenden Flüssigkeit $C_4H_{10}N_2O$ und 1 Grm. eines Gemenges beider.

Die stickstoffhaltige Substanz ist schwach gelb, riecht eigenthümlich, ist leichter als Wasser und schwer darin löslich, reagirt neutral, löst sich in concentrirter Salzsäure, scheidet sich aber durch Wasser daraus ab und hat vielleicht die

rationelle Formel
$$C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2.$$

Es erhebt sich nun die Frage, ob ein und dasselbe auf verschiedene Weise gewonnene Amin ein und denselben höheren Alkohol liefert, d. h. ob der Aethylalkohol identisch ist, mag er aus einem Aethylamin dargestellt werden, welches aus Gährungsalkohol oder aus einem solchen, welches aus Methylalkohol gewonnen wurde. Für den Aethylalkohol sollte man diess wohl annehmen, für die anderen Alkohole scheint es nicht so zu sein, wenigstens liegt schon ein abweichender Fall vor.

VII.

Ueber Aethyl- und Diäthylbenzol.

An die frühern Versuche von Fittig und Tollens über die künstliche Synthese der Kohlenwasserstoffe haben Fittig und J. König (Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 277.) neue angeschlossen und dabei die Methode der Darstellung erleichtert und verbessert.

Aethylbenzol wurde in folgender Art bereitet: entwässelter Aether wird mit (oxydfreiem) Natrium und wenn die erste Gasentwicklung aufgehört hat, auf 0° abgekühlt und mit dem 10fachen Menge von Bromäthyl und Brombenzol versetzt. Die Verhältnisse sind vom Natrium das 1½fache und vom Alkohol das 1¼fache über die theoretische Menge hinaus. Man wartet die von selbst eintretende Reaction ruhig ab, auch wenn es einen Tag dauern sollte, und hält das Bad auf 0°; ist sie vollendet, dann wird der Aether im Wasserbad, hierauf der Kolbeninhalt über freiem Feuer destillirt. Das Uebergegangene besteht nur aus Aethylbenzol, mit etwas Aether und Benzol verunreinigt, wovon man es durch zweimalige Destillation reinigt. Ausbeute aus 100 Grm. Brombenzol 40 — 50 Grm. Aethylbenzol (berechnete Menge 66 Grm.).

Das Aethylbenzol siedet bei 134° und hat das spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5°. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in reine Benzoësäure, ebenso Chromsäure, während das isomere Xylol durch letztere in Toluylsäure übergeht. Ob die Benzoësäure aus Aethylbenzol erst das Endproduct und das Mittelproduct die Toluylsäure sei, ist unermittelt.

Bromäthylbenzol, dessen Analyse schon früher mitgetheilt ist, bildet sich leicht durch Berührung von Brom und Aethylbenzol. Es ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von gewürzigem Geruch, 199° Siedepunkt und 1,34 spec. Gew. bei 13,5°. Durch Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt es sich zu *Parabrombenzoësäure* (Bromdracylsäure, dies. Journ. 102, 349), deren Barytsalz $\text{BaC}_7\text{H}_4\text{BrO}_2$ in farblosen leicht löslichen Blättchen, das Kalksalz $\text{CaC}_7\text{H}_4\text{BrO}_2 + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, und beide hatten

wenn die Methode von Mendius ein wenig modificirt wird. Man muss etwas concentrirtere Blausäurelösung und etwas verdünntere Schwefelsäure wählen, so dass die Gasentwicklung langsam in einer grossen fast ganz mit Zink angefüllten Flasche vor sich geht und die Temperatur wo möglich 30°C . nicht übersteigt. Andere Methoden, die Blausäure in Methylamin überzuführen, sind weniger zweckmässig, selbst die, welche sich bei Propionitril gut erwies; Platinschwamm wird bald unwirksam.

Die Trennung des Methylamins vom Zinkvitriol geschieht ebenfalls am besten nach Mendius' Verfahren, nur müssen die Krystallansätze des Vitriols gut mit gesättigter Lösung desselben ausgewaschen werden. Der Vf. erhielt aus 500 Grm. wasserfreier Blausäure 95 Grm. salzsaures Methylamin, welche mit salpetrigsaurem Silber zerlegt, in Methylalkohol verwandelt wurden und bis auf circa 1 p.C. die völlige Umwandlung erlitten. Die gereinigte und entwässerte Menge desselben betrug 23 Grm. und hatte $66-68^{\circ}\text{C}$. Siedepunkt, nach 3maliger Fraction war er ganz rein. Eigenschaften: farblos, leicht beweglich, schwach alkoholartig riechend, nicht wie gereinigter Holzgeist, Siedepunkt von Platin aus $66-66,5^{\circ}\text{C}$. bei 0,734 B., also $67,1^{\circ}$ bei 760 Mm. Spec. Gew. 0,8574 bei 21°C . Zusammensetzung CH_4O . Das Jodür desselben war farblos, von 2,269 spec. Gew. bei $+25^{\circ}\text{C}$. und $42,5^{\circ}\text{C}$. Siedepunkt unter 738 Mm. Er ist also völlig identisch mit dem aus Holzgeist gewonnenen.

Den Aethylalkohol gewann Siersch aus Cyanmethyl, welches aus methylschwefelsaurem Kali (aus gereinigtem Holzgeist) und Cyankalium bereitet war. Es war mit Salpetersäure und Chlorcalcium gereinigt und hatte $77-78^{\circ}\text{C}$. Siedepunkt. In demselben Apparat, wie Linnemann ihn beschrieb, nur unter Anwendung von Salzsäure, wurde das Cyanmethyl in Aethylamin übergeführt. Die Verwandlung ging sehr langsam und unvollständig vor sich, aus 300 Grm. Cyanmethyl resultirten nur 34 Grm. Aethylamin, die als salzsaures Salz mit Weingeist ausgezogen wurden. Aus 53 Grm. Aethylamin erhielt man 22 Grm. Alkohol.

Dieser Alkohol zeigte einige Unterschiede vom gewöhn-

lichen. Er destillirte zwischen 71 und 95° C. und über kohlensaures Kali mehrmals rectificirt zwischen 70,5 und 76° C. Nun roch er wie Isopropylalkohol, löste sich unter Erwärmung in Wasser nach allen Verhältnissen und gab bei der Oxydation eine Silberlösung reducirende Säure.

Die erste Fraction zwischen 70—73° übergegangen, hatte 0,798 spec. Gew. bei 19° C. und gab bei der Analyse

			Ber. auf C_2H_6O
C	49,24	49,3	52,18
H	13,00	13,1	13,04

Die Umwandlung desselben in Jodür und in Oxydationsproducte ergab, dass er ein Gemenge von Aethyl- und Methylalkohol war. Denn mit Chromsäure gab er Ameisensäure und das Jodür, welches anfangs bei 50—60° destillirte, liess sich in einen bei 45—50° und einen bei 70—71° siedenden Theil zerlegen.

Die zwischen 73—76° siedende Fraction gab mit Chromsäure Aldehyd und Essigsäure.

Da nun das zum Versuch angewandte Cyanmethyl frei von Methylalkohol war und ebenso das salzsaure Methylamin, so muss beim Kochen des salpetrigsauren aus Cyanmethyl bereiteten Amins etwas Methylalkohol regenerirt worden sein.

IX.

Notizen.

1) Ueber den Nachweis des Ozons in atmosphärischer Luft.

Die Annahme Schönbein's, dass der in der Luft vorhandene, das Jodkaliumkleisterpapier bläuende Stoff Ozon sei, ist bekanntlich von mehreren Seiten zurückgewiesen, und es lässt sich allerdings nicht läugnen, dass oft genug die Luft jenes Papier zu bläuen vermag, ohne dass Ozon die Ursache davon ist. Inzwischen hat Th. Andrews (Phil. Mag. [4] 34, No. 230, p. 315) durch eine Anzahl Versuche die Ueberzeugung gewonnen, dass in der That Ozon das Bläuende sei und dass dieses, wenn noch eine andere bläuende Ursache vorhanden ist, von letzterer unterschieden werden kann.

Um diess zu erhärten, macht der Vf. von der Eigenschaft des Ozons Gebrauch, bei 237° zerstört zu werden. Leitet man Luft, welche Jodkaliumkleister bläut, durch einen geräumigen (5 Litres) Ballon, der bei 260° C. erhalten wird, so dass pro Minute etwa 3 Litres passiren, und lässt die Luft durch ein 3 Fuss langes, in kaltem Wasser stehendes Rohr streichen, so hat sie beim Austritt aus letzterem ihre bläuernde Kraft verloren; dasselbe geschieht mit Luft, die man künstlich ozonisirt hatte. Enthält dagegen eine Luft Chlor, salpetrige Säure u. d. gl., so wirkt sie, auch wenn sie bis 260° erhitzt war, doch noch auf das Jodkaliumkleisterpapier.

2) Krystallisirte Phenylsäure,

die man bekanntlich selten auf die gewöhnliche Weise erhält, bereitet Bickerdike sicher stets auf die folgende Art:

Man destillirt zuerst die rohe unreine Flüssigkeit, die aus der Sodalösung vom Kohlentheer abgeschieden ist, für sich, um das meiste Wasser und den Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit 1—2 p.C. wasserfreien Kupfervitriols in völlig trockner Retorte.

Das in 5—6 trocknen Flaschen aufgefangene Destillat krystallisirt bei $+16^{\circ}$ C., am schnellsten, wenn ein vorhandener Krystall der Phenylsäure hineingeworfen wird.

(Chem. News 1867, No. 410, p. 188.)

3) Schwefligsaure Alkalien-Uranoxyd.

Die von Berthier durch Füllen von Uranoxydsalzen mit schwefligsaurem Ammoniak dargestellte, für schwefligsaures Uranoxyd gehaltene Verbindung hat L. Scheller wieder untersucht und gefunden, dass sie ein Doppelsalz sei und analog ihr hat er auch andere Doppelsalze der schwefligsauren Alkalien mit Uranoxydsulfit dargestellt, indem er Uranoxydhydrat*) in Wasser mit schwefligsaurem Gas löste, und diese Lösung

*) Der Vf. hat nicht angegeben, auf welche Weise er reines (von Alkali freies) Uranoxydhydrat bereitete, ebenso welcher Methoden er sich zur Analyse der Salze bediente.

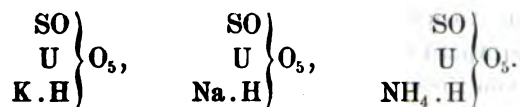
mit den betreffenden Sulfiten der Alkalien vermischte (Ann. d. Chem. und Pharm. 144, 238).

Das *schweflige Uranoxydkali* ist ein gelbes Pulver, welches sogleich niederfällt und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet 1—2 Mol. Wasser enthält, die es erst bei hoher Temperatur, in welcher es sich zersetzt, abgiebt.

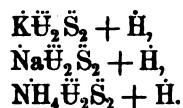
Das Natrondoppelsalz gleicht dem vorigen und ist nur etwas besser in Wasser löslich. Erwärmen befördert die Fällung.

Das *Ammoniaksalz* steht in seiner Löslichkeit in wässriger, schwefliger Säure zwischen dem am schwersten löslichen Kali- und dem am leichtesten löslichen Natronsalz.

Der Vf. giebt als Formeln für die wasserfreien Salze folgende:



Diese würden sich nach den älteren Atomgewichten so gestalten:



4) Reagens für Kobaltsalze.

Es ist neuerdings als eine gute Probe für Kobaltsalze die dunkelrothe Färbung vorgeschlagen, welche bei Zusatz von Weinsäure, überschüssigem Ammoniak und Kaliumeisencyanid zu Kobaltsalzen entsteht. Tyro fand, dass diese Färbung eintritt nicht nur bei Anwendung von Weinsäure, sondern auch von Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chromsäure und vielen andern Säuren, vorausgesetzt dass diese mit dem Ammoniak und Kaliumeisencyanid vorher gemischt und dann erst zum Kobaltsalz hinzugefügt werden.

(Chem. News. 1867, No. 395, p. 328.)

Um diess zu erhärten, macht der Vf. von der Eigenschaft des Ozons Gebrauch, bei 237° zerstört zu werden. Leitet man Luft, welche Jodkaliumkleister bläut, durch einen geräumigen (5 Litres) Ballon, der bei 260° C. erhalten wird, so dass pro Minute etwa 3 Litres passiren, und lässt die Luft durch ein 3 Fuss langes, in kaltem Wasser stehendes Rohr streichen, so hat sie beim Austritt aus letzterem ihre bläuende Kraft verloren; dasselbe geschieht mit Luft, die man künstlich ozonisirt hatte. Enthält dagegen eine Luft Chlor, salpetrige Säure u. d. gl., so wirkt sie, auch wenn sie bis 260° erhitzt war, doch noch auf das Jodkaliumkleisterpapier.

2) Krystallisirte Phenylsäure,

die man bekanntlich selten auf die gewöhnliche Weise erhält, bereitet Bickerdike sicher stets auf die folgende Art:

Man destillirt zuerst die rohe unreine Flüssigkeit, die aus der Sodalösung vom Kohlentbeer abgeschieden ist, für sich, um das meiste Wasser und den Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit 1—2 p.C. wasserfreien Kupfervitriols in völlig trockner Retorte.

Das in 5—6 trocknen Flaschen aufgefangene Destillat krystallisirt bei $+16^{\circ}$ C., am schnellsten, wenn ein vorhandener Krystall der Phenylsäure hineingeworfen wird.

(Chem. News 1867, No. 410, p. 188.)

3) Schwefligsaure Alkalien-Uranoxyd.

Die von Berthier durch Fällen von Uranoxydsalzen schwefligsaurem Ammoniak dargestellte, für schwefligsaures Uranoxyd gehaltene Verbindung hat L. Scheller wieder untersucht und gefunden, dass sie ein Doppelsalz sei und an ihr hat er auch andere Doppelsalze der schwefligsauren Alkalien mit Uranoxydsulfit dargestellt, indem er Uranoxydhydrat in Wasser mit schwefligsaurem Gas löste, und diese Lö-

*) Der Vf. hat nicht angegeben, auf welche Weise er reines Alkali freies Uranoxydhydrat bereitete, ebenso welcher Methode sich zur Analyse der Salze bediente.

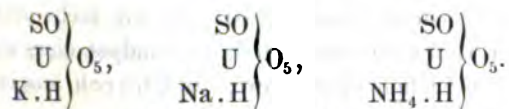
mit den betreffenden Sulfiten der Alkalien vermischte (Ann. Chem. und Pharm. 144, 238).

Das *schweflige Uranoxydkali* ist ein gelbes Pulver, welches sogleich niederfällt und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet 1—2 Mol. Wasser enthält, die es erst bei hoher Temperatur, in welcher es sich zersetzt, abgibt.

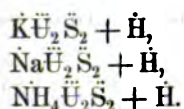
Das Natrondoppelsalz gleicht dem vorigen und ist nur etwas besser in Wasser löslich. Erwärmen befördert die Fällung.

Das Ammoniaksalz steht in seiner Löslichkeit in wässriger, schwefliger Säure zwischen dem am schwersten löslichen Kali- und dem am leichtesten löslichen Natronsalz.

Der Vf. giebt als Formeln für die wasserfreien Salze folgende:



Diese würden sich nach den älteren Atomgewichten so gestalten:



4) Reagens für Kobaltsalze.

Es ist neuerdings als eine gute Probe für Kobaltsalze die dunkelrothe Färbung vorgeschlagen, welche bei Zusatz von Weinsäure, überschüssigem Ammoniak und Kaliumeisencyanid zu Kobaltsalzen entsteht. Tyro fand, dass diese Färbung eintritt nicht nur bei Anwendung von Weinsäure, sondern auch von Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chromsäure und vielen andern Säuren, vorausgesetzt dass diese mit dem Ammoniak und Kaliumeisencyanid vorher gemischt und dann erst zum Kobaltsalz hinzugefügt werden.

(Chem. News. 1867, No. 395, p. 328.)

5) Verfälschung des weissen Präcipitat

In England scheint dieses Präparat nicht so häufig Verfälschungen ausgesetzt. I. B. Barnes untersuchen aus angesehenen Läden von Handelshäusern, 4 verfälscht. Aus Bristol erhielt er 4 Proben, die eine rein, die andern enthielten resp. 74,7 p.C. Blei, 22 p.C. Kalk und die letzte bestand ganz aus weiss. Eine Probe aus North-Shields enthielt lensauren Kalk.

(Chem. News 1867, No. 4)

6) Zusammensetzung des Osteoliths

Die schon von Rammelsberg (Mineralchemie) ausgesprochene Ansicht, dass der Osteolith ein mehr zersetzter Apatit sei, wird durch die Analyse eines Stückes von Eichen (Wetterau), die Church analysirt, wesentlich unterstützt.

Das weisse harte und zähe Mineral zeigte eine Schichtung und das spec. Gew. = 2,86.

Ca_3P_2	87,25
CaC	5,70
CaF	4,92
Wasser	2,34

(Chem. News 1867, No. 4)

7) Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen

Statt der gewöhnlichen Methoden schlägt v. Graeber die Erhitzung der organischen Materie mit saurem Kupferoxyd in einer schwer schmelzbaren Vorrichtung vor. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 25.)

Das zu diesem Zweck dienende Präparat besteht aus chromsauren Kali und salpetersaurem Kali, welches nur so lange ausgewaschen, dass es fast ganz von Salpeter frei ist; sonst verliert es zu viel an Menge.

Die innere zu haltenden Vorsichtsmaassregeln sind: 1) Anwendung einer gehörigen Menge zu der organischen Substanz und eines recht gerä-

2) Vorsichtiges nicht zu hohes Erhitzen des vorderen Theils der Röhre, damit keine Verflüchtigung von Schwefelsäure stattfindet.

3) Langsames Fortschreiten der Verbrennung von vorn nach hinten.

Der Röhreninhalt wird mit Salzsäure und Alkohol digerirt, die grüne Lösung mit Chlorbaryum gefällt.

Die Vortheile sind: schnellere und vollständigere Verbrennung als mit Soda und Salpeter, Unversehrtheit der Glasröhren, so dass man keine Abscheidung von Kieselerde nöthig hat, Reinheit des niedergeschlagenen Barytsulfats von Barytnitrat, und Zeitersparniss, weil in 3 — 4 Stunden eine Analyse beendet werden kann.

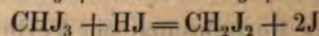
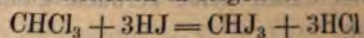
8) Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen.

Prof. Ad. Lieben aus Turin theilt eine neue in vielen Fällen anwendbare Methode mit, um organische Chlorverbindungen in Jodverbindungen zu verwandeln. Sie beruht auf der doppelten Zersetzung, welche nach seinen Beobachtungen organische Chlorverbindungen durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure erleiden und gewährt den Vortheil, das Jod an dieselbe Stelle des Moleküls einzuführen, die früher vom Chlor eingenommen wurde.

Chloräthyl, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. in Glasröhren eingeschmolzen und auf 130° erhitzt, wird sehr leicht und schnell angegriffen und in Jodäthyl verwandelt. Umgekehrt, wenn man Jodäthyl mit gesättigter Chlorwasserstoffsäure einschmilzt und auf 130° erhitzt, findet wohl auch eine Einwirkung, aber nur eine äusserst langsame und unvollständige statt.

Chloroform, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Glasröhren eingeschmolzen und auf 130° erhitzt, wird in Methyljodür CH_3J verwandelt, indem sich zugleich freies Jod abscheidet. Die Reaction ist leicht zu verstehen, wenn man sich erinnert, dass nach Kekulé die Jodüre bald mehr, bald minder leicht von überschüssiger Jodwasserstoffsäure ange-

griffen und in Hydrüre verwandelt werden. Man kann sich vorstellen, dass die Reaction in folgender Weise vor sich geht:



Lieben hat ferner, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, Monochlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ und Jolin's Chlorkohlenstoff C_6Cl_6 der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unterworfen. Beide Körper werden bei 130° nicht angegriffen. Erst bei $230-250^\circ$ erleidet das Monochlorbenzol eine Einwirkung; man erhält aber nicht das Jodür, sondern das Hydrür, im vorliegenden Falle Benzol, als Product der Reaction. Wahrscheinlich wird auch hier zunächst das Chlor durch Jod ersetzt, nur dass bei der hohen Temperatur, die für diese Reaction erforderlich ist, das Jodür nicht stabil ist, sondern sich mit Jodwasserstoffsäure zu Hydrür und freiem Jod umsetzt.

Für die Umwandlung in Jodüre der Chlorverbindungen aus der sogenannten aromatischen Reihe, wenigstens für den Fall, wo das Chlor in dem Benzolkern enthalten ist, scheint daher die Methode nicht anwendbar zu sein.

(Anz. d. Wien. Akad.)

9) Verbindungen des Siliciums.

In der Absicht, Verbindungen des Kiesels mit Stickstoff darzustellen, erhitze Gauther (Chem. News. No. 397, 1867 p. 17) das Wöhler'sche Kieselmagnesium in einem Stickstoffstrom zur hellen Rothgluth. Die Gewichtszunahme betrug 5,2 p.C.; aber der Stickstoff war nur an das Magnesium getreten. Ein anderes Kieselmagnesium, welches der Vf. durch Schmelzen von 7 Th. Kieselfluornatrium, $2\frac{1}{2}$ Th. Chlortrium und $2\frac{1}{2}$ Th. Magnesiums unter einer Decke von Kossalz bereitete, stellte bleigraue Krystalle dar von der Zusammensetzung Mg_2Si_2 ($\text{Si} = 21$) oder Mg_5Si_3 ($\text{Si} = 28$). Entwickeln mit heisser Salmiaklösung Wasserstoff und Kieselwasserstoff, mit Salzsäure ebenso und hinterlassen ein weißes Oxyd des Siliciums.

Die Schlacke von dieser Schmelzung enthält Wä-

schwarz, Bruch uneben, halbmuschlig, körnig; spröde. Härte = 3,5. Spec. Gew. 4,97. Auf Kohle decrepitirend, zur Kugel schmelzend, Antimon-, Zink- und Blei-Beschlag, schweflige Säure. Mit Borax Eisenreaction und weisses Metallkorn, welches Silber und Kupfer enthält.

Die Analyse geschah mittels Chlorgas, die Bestimmung des Antimons aus dem in Wein- und Salzsäure aufgefangenen Destillat als Sulfür, die des Bleis und Kupfers zusammen als Sulfate, von denen letzteres mit Wasser nachher ausgezogen wurde, die Trennung des Eisens vom Zink geschah nach Oxydation der Sulfurete mit Salpetersäure durch Ausziehen mit Ammoniak. Der Schwefel wurde in einer Sonderprobe ermittelt, die man mit Königswasser behandelte, den mit dem Unlöslichen abgeschiedenen Schwefel für sich und aus der Lösung als schwefelsauren Baryt bestimmte.

Das Resultat war

S . . .	27,48
Sb . . .	24,85
Ag . . .	13,57
Cu . . .	22,62
Fe . . .	4,80
Zn . . .	4,65
Pb . . .	1,43
Quarz .	0,34
	<hr/> 99,74

Arsenik und Quecksilber waren nicht anwesend.

Die Zusammensetzung dieses Minerals stimmt also mit dem gleichen von anderen Fundorten gut überein, entspre-

chend der Formel $4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{Ag} \\ \text{Fe} \\ \text{Zn} \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \text{S} + \text{SbS}_3$. Doch scheint dem Vf.

das Kupfer als CuS da zu sein.

Die mit dem Polytelit gleichzeitig auftretenden Mineralien sind Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Quarz, Dolomit, Spatheisenstein.

12) Einige Palladium-Verbindungen.

H. Croft theilt darüber Folgendes mit (Chem. News. No. 400, 1867, p. 53).

Kalium-Palladiumchlorid, $\text{KCl} + \text{PdCl}_2$, bereitet man am zweckmässigsten durch Einleiten von Chlor in eine heisse, concentrirte Lösung des Kalium-Palladiumchlorürs, wobei ersteres sich fast völlig ausscheidet. Es ist scharlachroth, wird in mässiger Hitze ganz schwarz und nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Zu stark erhitzt, schmilzt es und geht in das braune KCl, PdCl über.

Das Fehling'sche ammoniakalische Palladiumcyanür erhält man leicht, wenn Blausäure zu einer Lösung von NH_3PdCl gesetzt wird.

Schwefelpalladium. Verdünnter Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon bringt in einer Lösung des NH_3PdCl einen orangefarbigten Niederschlag hervor, der schnell in das schwarzbraune Schwefelpallad übergeht.

Die doppelten Sulfoeyanide bereitet man auf dieselbe Art wie Buckton die analogen Platinverbindungen. — Das Kaliumsalz bildet grosse rubinrothe Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei, schmelzbar in hoher Temperatur unter Ausgabe von Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das Salz wird durch Salpetersäure in eine weisse schwefelfreie Verbindung übergeführt (anscheinend Claus'sches Salz).

Aehnliche Verbindungen liefert Palladiumchlorür. Das Kaliumsalz bildet dunkelrothe Nadeln.

Behandelt man Palladammoniumchlorür mit Rhodankalium, so erhält man schöne röthlichbraune Nadeln $\text{NH}_3\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{Pd} \\ \text{Cy} \end{smallmatrix} \text{S}$, in denen der Schwefel nur sehr schwer oxydirbar ist.

Unter den Verbindungen des Palladammoniums mit organischen Säuren krystallisirt besonders schön das pikrinsaure Salz.

schwarz, Bruch uneben, halbmuschlig, körnig; spröde. Härte 3,5. Spec. Gew. 4,97. Auf Kohle decrepitirend, zur Kugel schmelzend, Antimon-, Zink- und Blei-Beschlag, schweflige Dämpfe. Mit Borax Eisenreaction und weisses Metallkorn, welches Silber und Kupfer enthält.

Die Analyse geschah mittels Chlorgas, die Bestimmung des Antimons aus dem in Wein- und Salzsäure aufgefangenen Destillat als Sulfür, die des Bleis und Kupfers zusammen als Sulfate, von denen letzteres mit Wasser nachher ausgefällt wurde, die Trennung des Eisens vom Zink geschah nach Oxydation der Sulfurete mit Salpetersäure durch Ausfällen mit Ammoniak. Der Schwefel wurde in einer Sonderprobe ermittelt, die man mit Königswasser behandelte, den mit dem Unlöslichen abgeschiedenen Schwefel für sich und aus der Lösung als schwefelsauren Baryt bestimmte.

Das Resultat war

S . . .	27,48
Sb . . .	24,85
Ag . . .	13,57
Cu . . .	22,62
Fe . . .	4,80
Zn . . .	4,65
Pb . . .	1,43
Quarz .	0,34
	<hr/> 99,74

Arsenik und Quecksilber waren nicht anwesend.

Die Zusammensetzung dieses Minerals stimmt also mit dem gleichen von anderen Fundorten gut überein, entsprechend

der Formel $4 \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{Ag} \\ \text{Fe} \\ \text{Zn} \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \text{S} + \text{SbS}_3$. Doch scheint dem Vf.

das Kupfer als CuS da zu sein.

Die mit dem Polytelit gleichzeitig auftretenden Mineralien sind Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Quarz, Dolomit, Spatheisenstein.

12) Einige Palladium-Verbindungen.
H. Croft theilt darüber Folgendes mit (Chem. News. No. 400, 1867, p. 53).

Kalium-Palladiumchlorid, $\text{KCl} + \text{PdCl}_2$, bereitet man am zweckmässigsten durch Einleiten von Chlor in eine heisse, concentrirte Lösung des Kalium-Palladiumchlorürs, wobei ersteres sich fast völlig ausscheidet. Es ist scharlachroth, wird in mässiger Hitze ganz schwarz und nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Zu stark erhitzt, schmilzt es und geht in das braune KCl, PdCl über.

Das Fehling'sche ammoniakalische Palladiumcyanür erhält man leicht, wenn Blausäure zu einer Lösung von NH_4PdCl gesetzt wird.

Schwefelpalladium. Verdünnter Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon bringt in einer Lösung des NH_4PdCl einen orangefarbenen Niederschlag hervor, der schnell in das schwarze braune Schwefelpallad übergeht.

Die doppelten Sulfoeyanide bereitet man auf dieselbe Art wie Buckton die analogen Platinverbindungen. — Das Kaliumsalz bildet grosse rubinrothe Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei, schmelzbar in hoher Temperatur unter Ausgabe von Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das Salz wird durch Salpetersäure in eine weisse schwefelfreie Verbindung übergeführt (anscheinend Claus'sches Salz).

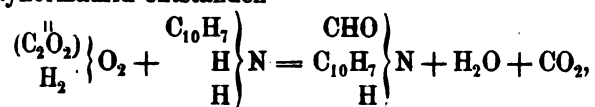
Äehnliche Verbindungen liefert Palladiumchlorür. Das Kaliumsalz bildet dunkelrothe Nadeln.

Behandelt man Palladammoniumchlorür mit Rhodankalium, so erhält man schöne röthlichbraune Nadeln $\text{NH}_4\text{Pd}(\text{C}_2\text{S})$.

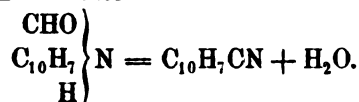
in denen der Schwefel nur sehr schwer oxydirbar ist.
Unter den Verbindungen des Palladammoniums mit organischen Säuren krystallisirt besonders schön das pikrinsalz.

tigung seiner Zusammensetzung den Namen *Cyanaphtyl* vorschlage. Die Verbindung war jedoch noch mit erheblichen Mengen Naphtalins und endlich mit etwas Chlorblei (von den Bleiröhren des Apparates herrührend) verunreinigt. Die Reaction war gleichwohl der Hauptsache nach in derselben Weise von Statten gegangen, wie bei dem Anilin und Toluidin, deren Verhalten ich in meinem früheren Aufsätze ausführlich angegeben habe.

Es war aus dem primären Naphtylaminoxalat zunächst Naphtylformamid entstanden



welches sich unter Abspaltung eines Wassermoleküls in Cyanaphtyl verwandelt hatte:



Die Reinigung des Rohproductes bot keine Schwierigkeit. Das Oel wurde zunächst in Aether aufgenommen und auf diese Weise von dem Wasser und einer kleinen Menge auskrystallisirten Bleichlorids getrennt. Nach Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel für sich destillirt. Erst bei 218 bis 220 war die Andeutung eines constanten Siedepunkts nicht zu verkennen. Die zuerst übergehende Fraction erstarrte alsbald nach dem Erkalten und liess sich an dem Geruch, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften ohne Weiteres als Naphtalin erkennen, dem noch kleine Mengen eines höher siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Productes beigemischt waren. Der Siedepunkt stieg alsdann rasch auf 290 und zwischen 290 und 300 war das ganze übrige Oel als lichtgelb gefärbte Flüssigkeit überdestillirt, welche nach vierundzwanzigstündigem Stehen in einem kalten Zimmer sich in eine weisse Krystallmasse verwandelte. Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrte das Oel fast augenblicklich und behauptete alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur den starren Zustand. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Krystalle mit Leichtigkeit löslich

sind, lässt sich die neue Verbindung im Zustande vollendeter Reinheit gewinnen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel aus, welches aber nunmehr schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Lässt man die alkoholische Lösung an der Luft freiwillig verdampfen, so sind die Krystalle besser ausgebildet; es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, Krystalle zu erhalten, welche hätten gemessen werden können. Die Krystalle schmelzen bei $33,5^{\circ}$; im geschmolzenen Zustande haben sie ein höheres specifisches Gewicht als Wasser: der Siedepunkt ist $296,5^{\circ}$ (corr.).

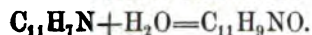
Das neue krystallinische Product repräsentirt in der Naphtylreihe das Benzonitril der Benzoësäurereihe. Es ist, wie bereits in der oben aufgeführten Bildungsgleichung angedeutet wurde, nach der Formel



zusammengesetzt. Obwohl die Stellung der Verbindung im Systeme sowohl durch die Bildung, als auch durch die Zusammensetzung festgestellt war, so schien es doch von Wichtigkeit, in dem Studium ihrer Verwandlungen noch weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung derselben zu gewinnen. Gehörte der neue Körper in der That zu den Nitrilen, so musste er unter dem Einflusse kräftiger Metallhydrate zunächst 1 Mol. Wasser aufnehmen, um sich in ein Amid zu verwandeln und alsdann noch weiter 1 Mol. Wasser fixiren, um in ein Ammoniumsalz überzugehen. Der Versuch hat alle diese Voraussetzungen auf das Befriedigendste bestätigt. Löst man das Nitril in alkoholischer Natronlösung, so entbinden sich nur geringe Mengen Ammoniak, allein Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung lässt alsbald die Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper erkennen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen erst bei hoher Temperatur. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, können sie leicht gereinigt werden und stellen alsdann feine weisse Krystallnadeln dar, welche bei 244° (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Analyse hat gezeigt, dass die weissen Nadeln nach der Formel

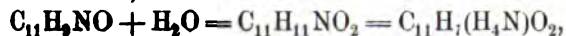


zusammengesetzt, also in der That durch Aufnahme eines Wassermoleküls aus dem Nitril entstanden sind:



Die schwer löslichen Krystalle sind mithin das dem Nitril entsprechende Amid.

Es wurde bereits erwähnt, dass sich bei der Entstehung der schwerlöslichen Krystalle aus dem Nitril gleichzeitig Ammoniak entbunden habe. Diese Ammoniakentwicklung konnte nur von der weiteren Umbildung der Krystalle herrühren. Durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleküls hatte sich das Amid offenbar theilweise in das Ammoniumsalz einer neuen Säure verwandelt,



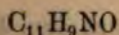
welches schliesslich durch die Einwirkung des Natriumhydrats unter Ammoniakentwicklung in das entsprechende Natriumsalz übergegangen sein musste. In der That bedurfte es denn auch nur des Zusatzes von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, um reichliche Mengen einer schönen krystallinischen Säure niederschlagen, deren Eigenschaften lebhaft an die der Benzoösäure erinnerten. Es braucht nach diesen Erörterungen kaum erwähnt zu werden, dass sich der schwer lösliche krystallinische Körper durch anhaltendes Kochen mit Natriumhydrat unter Ammoniakentwicklung zuletzt vollständig in die neue Säure überführen lässt.

Von den drei beschriebenen Körpern ist ohne Zweifel die zuletzt erwähnte Säure der interessanteste. Hier war offenbar der Ausgangspunkt einer neuen Gruppe von Verbindungen gegeben, an Zahl und Mannigfaltigkeit den Gliedern der Benzoëreihe nicht nachstehend. Es handelte sich also zunächst darum, die Säure in grösserer Menge zu bereiten. Zu dem Ende war es nicht nöthig, das Nitril oder das Amid im reinen Zustand darzustellen. Das Rohproduct wurde daher ohne Weiteres in einem grossen eisernen Cylinder mit alkoholischer Natronlauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, die Alkoholdämpfe zu verdichten und in das Reactionsgefäss zurückzuführen. Als die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols

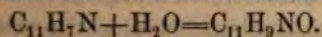
im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Es blieb auf dem Filter noch etwas Naphtalin zurück. Die braune Lösung gab mit Chlorwasserstoffsäure versetzt reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags, welcher die neue Säure darstellte. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heissem Alkohol, der sie reichlich löst, zur endlichen Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, welche bei 160° C. schmelzen; im geschmolzenen Zustande ist sie schwerer als Wasser. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt die Säure; ihr Siedepunkt liegt weit über 300° . Die Säure ist nahezu geruch- und geschmacklos; beim Erwärmen riecht sie schwach naphtalin-ähnlich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten wie die Dämpfe der Benzoesäure. Die Lösungen der Säure üben kräftige Wirkung auf blaue Pflanzenfarben; sie treiben zumal beim Erwärmen mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien.

Gleich die ersten Versuche zeigten die willkommene Reactionsfähigkeit der neuen Verbindung und stellten eine längere Untersuchung in Aussicht. Es kam daher schon der Verständigung im Laboratorium wegen darauf an, einen geeigneten Namen nicht nur für die Säure und ihre Abkömmlinge, sondern für sämmtliche Glieder der Reihe homologer Körper, welche mit den beschriebenen Verbindungen ins Gesichtsfeld rückten, zu finden. Nach einiger Ueberlegung schien es mir zweckmässig, diesen neuen Verbindungen das Nomenclaturprincip anzupassen, welches ich vor einiger Zeit *) für das Grubengas und seine Homologen vorgeschlagen habe. Bezeichnet man das Naphtalin als Ausgangspunkt der Reihe mit dem Namen Naphtan, so könnte man die durch Zutreten von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff gebildeten Kohlenwasserstoffe mit dem Namen Menaphtan, Aenaphtan, Pronaphtan etc. benennen, gerade so wie ich früher die durch Hinzutreten von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zu dem Wasserstoff-Molekül sich bildenden Körper als Methan, Aethan, Propan etc. bezeichnet habe.

*) Monatsbericht für 1865, p. 653; dies. Journ. 97, 267.

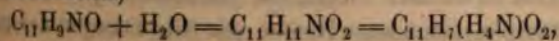


zusammengesetzt, also in der That durch Aufnahme eines Wassermoleküls aus dem Nitril entstanden sind:



Die schwer löslichen Krystalle sind mithin das dem Nitril entsprechende Amid.

Es wurde bereits erwähnt, dass sich bei der Entstehung der schwerlöslichen Krystalle aus dem Nitril gleichzeitig Ammoniak entbunden habe. Diese Ammoniakentwicklung konnte nur von der weiteren Umbildung der Krystalle herrühren. Durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleküls hatte sich das Amid offenbar theilweise in das Ammoniumsalz einer neuen Säure verwandelt,



welches schliesslich durch die Einwirkung des Natriumhydrats unter Ammoniakentwicklung in das entsprechende Natriumsalz übergegangen sein musste. In der That bedurfte es denn auch nur des Zusatzes von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, um reichliche Mengen einer schönen krystallinischen Säure niederzuschlagen, deren Eigenschaften lebhaft an die der Benzoëssäure erinnerten. Es braucht nach diesen Erörterungen kaum erwähnt zu werden, dass sich der schwer lösliche krystallinische Körper durch anhaltendes Kochen mit Natriumhydrat unter Ammoniakentwicklung zuletzt vollständig in die neue Säure überführen lässt.

Von den drei beschriebenen Körpern ist ohne Zweifel die zuletzt erwähnte Säure der interessanteste. Hier war offenbar der Ausgangspunkt einer neuen Gruppe von Verbindungen gegeben, an Zahl und Mannigfaltigkeit den Gliedern der Benzoëreihe nicht nachstehend. Es handelte sich also zunächst darum, die Säure in grösserer Menge zu bereiten. Zu dem Ende war es nicht nöthig, das Nitril oder das Amid im reinen Zustand darzustellen. Das Rohproduct wurde daher ohne Weiteres in einem grossen eisernen Cylinder mit alkoholischer Natronlauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, die Alkoholdämpfe zu verdichten und in das Reactionsgefäss zuzuführen. Als die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols

im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Es b
auf dem Filter noch etwas Naphtalin zurück. Die braune
sung gab mit Chlorwasserstoffsäure versetzt reichliche Me
eines käsigen Niederschlags, welcher die neue Säure darst
Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil
siedendem Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer lös
ist, zum Theil aus heissem Alkohol, der sie reichlich lös
endlichen Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure
weisse Krystallnadeln dar, welche bei 160° C. schmelze
geschmolzenen Zustande ist sie schwerer als Wasser.
stärkeren Erhitzen sublimirt die Säure; ihr Siedepunk
weit über 300° . Die Säure ist nahezu geruch- und gesch
los; beim Erwärmen riecht sie schwach naphtalin-äh
Ihre Dämpfe reizen zum Husten wie die Dämpfe der B
säure. Die Lösungen der Säure üben kräftige Wirkun
blaue Pflanzenfarben; sie treiben zumal beim Erwärme
Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlensauen Al

Gleich die ersten Versuche zeigten die willkomm
actionsfähigkeit der neuen Verbindung und stellten ei
gere Untersuchung in Aussicht. Es kam daher sch
Verständigung im Laboratorium wegen darauf an, ein
eigneten Namen nicht nur für die Säure und ihre Al
linge, sondern für sämtliche Glieder der Reihe hor
Körper, welche mit den beschriebenen Verbindungen
sichtsfeld rückten, zu finden. Nach einiger Ueberlegun
es mir zweckmässig, diesen neuen Verbindungen das
claturprincip anzupassen, welches ich vor einiger Ze
das Grubengas und seine Homologen vorgeschlage
Bezeichnet man das Naphtalin als Ausgangspunkt d
mit dem Namen Naphtan, so könnte man die durch
von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff gebildet
lenwasserstoffe mit dem Namen Menaphtan, Aenapht
naphtan etc. benennen, gerade so wie ich früher d
Hinzutreten von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasser
dem Wasserstoff-Molekül sich bildenden Körper als
Aethan, Propan etc. bezeichnet habe.

Wasserstoff H_2

Methan $H_2 + CH_2 = CH_4$

Aethan $H_2 + 2CH_2 = C_2H_6$

Propan $H_2 + 3CH_2 = C_3H_8$

Naphtan $C_{10}H_8$

Menaphtan $C_{10}H_8 + CH_2 = C_{11}H_{10}$

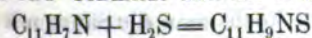
Aenaphtan $C_{10}H_8 + 2CH_2 = C_{12}H_{12}$

Pronaphtan $C_{10}H_8 + 3CH_2 = C_{13}H_{14}$

Wollte man die beschriebenen Körper nach diesem Princip benennen, so würde die neue Säure, welche sich von dem Kohlenwasserstoffe Menaphtan ableitet, als *Menaphtoxylsäure*, das Amid als *Menaphtoxylamid*, das Nitril endlich als *Menaphtoxynitril* bezeichnet werden müssen.

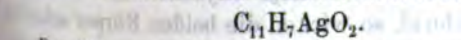
Ich will hier noch kurz die Beobachtungen mittheilen, welche ich über die neuen Körper bereits gesammelt habe.

Es wurde schon angeführt, dass das Nitril mit grosser Leichtigkeit Wasser fixirt. Es liess sich daher nicht bezweifeln, dass es auch 1 Mol. Schwefelwasserstoff aufnehmen werde. In alkoholischem Schwefelammonium gelöst und einige Zeit bei 100° erhalten, absorbirt das Nitril in der That mit Leichtigkeit 1 Mol. Schwefelwasserstoff, indem es in einen schön krystallisirten, in Alkohol leicht löslichen Körper übergeht, welcher bei 126° schmilzt und die Zusammensetzung



besitzt.

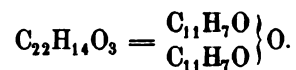
Am genauesten habe ich bis jetzt die *Menaphtoxylsäure* erforscht. Dieselbe ist, wie die Benzoësäure, mit der sie eine grosse Familienähnlichkeit zeigt, eine einbasische Säure. Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist



Das Baryum- und Calciumsalz sind schön krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung gewonnen und durch Krystallisation gereinigt werden können.

Das Baryumsalz bildet weisse Nadeln, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet

Noch mögen hier einige Beobachtungen über das *Anhydrid der Menaphtoxylsäure* kurz Erwähnung finden. Es wurde nach dem bekannten Gerhardt'schen Verfahren dargestellt. Ich habe mich mit Vortheil des bei 110° getrockneten Calciumsalzes bedient, welches mit einer äquivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten wurde. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt. Der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, welches beim Erkalten das Anhydrid in kleinen prismatischen Krystallen absetzt. Das Anhydrid der Menaphtoxylsäure schmilzt bei 145°; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol. Seine Zusammensetzung ist

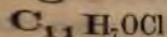


Schliesslich will ich noch zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyanaphtyls in das wasserstoffreichere primäre Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.

Die Säure, von der ich in der vorstehenden Note ein Bild zu geben versucht habe, ist, seit ich die Entdeckung derselben der Akademie mitgetheilt habe, auf einem anderen und offenbar besseren Wege als dem von mir eingeschlagenen erhalten worden. Durch Destillation von naphthalinsulfosaurem Kalium und Cyankalium hat V. Merz*) ein Oel erhalten, welches die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften der von mir

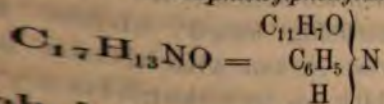
*) Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 33.

Das *Menaphtoxychlorid* ist bei Mitteltemperatur flüssigkeit, bei niedriger Temperatur aber starr; Zusammensetzung



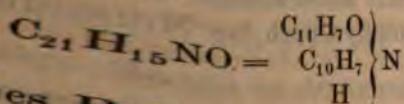
sich wie die Chloride der aromatischen Säuren verhalten. An der Luft absorbiert es Feuchtigkeit und unter Entwicklung von Salzsäure nach und nach toxylsäure. Zusatz von Wasser bewirkt die Umwandlung augenblicklich. Mit Ammoniak in Berührung liefert das *Menaphtoxylamid* mit allen Eigenschaften, dem durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf *Menaphtoxyl* entstanden angehören.

Die Lösung von Anilin versetzt, so scheidet sich in kurzer Frist eine weisse seideglänzende Krystallmasse aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Diese Substanz ist das *Menaphtoxylphenylamid*.



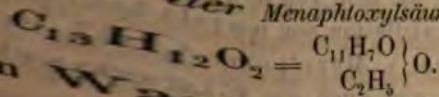
Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 160°.

Lässt man statt der Anilininlösung eine Lösung von Naphthylamin auf das *Menaphtoxylchlorid* einwirken, so entsteht die entsprechende naphthylirte Verbindung, das *Menaphtoxynaphthylamid*.



Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 244° (corr.).

Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der *Aethyläther* der *Menaphtoxylsäure*.



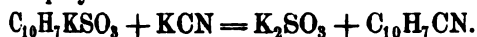
Aromatische in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend.

„Schliesslich sei mir noch gestattet, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren Reihe von Sulfoeyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dass die Einwirkung des Chloreycans auf Kaliumäthylat die Bildung eines Aethyleyanats bedingt, dessen Eigenschaften von denen des von Herrn Würtz entdeckten vollkommen abweichen. Vergleicht man andererseits die Sulfoeyanüre des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und Phenyls, so lässt sich nicht bezweifeln, dass wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedener Körpergruppen gegenüberstehen, und dass die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfoeyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls, und des Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen.“

Diese Versuche sind seit jener Zeit zu Ende geführt worden, allein die Hoffnung, welche ich aussprach, hat sich nicht erfüllt. Trocknes Schwefelcyansilber wird viel weniger leicht von den Alkoholjodiden angegriffen als Cyansilber. Die Mischung färbt sich in Folge von Jodsilberbildung schnell gelb, allein es bedarf einer längeren Digestion im Wasserbade, ehe sich die Reaction vollendet. Wird das Product der Einwirkung der Destillation unterworfen, so gehen die gewöhnlichen längst bekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether über, welche von Herrn Cahours entdeckt worden sind. Die Versuche wurden in der Aethyl- und Amylreihe ausgeführt und die erhaltenen Aether mit den durch Destillation von Schwefelcyankalium beziehungsweise mit äthyl- und amylschwefelsaurem Kalium dargestellten Flüssigkeiten verglichen. Im Siedepunkt und Geruch, sowie in ihrem ganzen chemischen Verhalten stimmten die nach beiden Methoden gewonnenen Körper vollkommen mit einander überein.

Das Misslingen dieser Versuche konnte indessen meine Ueberzeugung, dass es zwei Körperreihen von der Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether gebe, nicht erschüttern. Es handelte sich nur darum, den geeigneten Weg für die Erzeugung der neuen Isomeren aufzufinden.

durch Behandlung des Naphtylamins mit Oxalsäure gewonnenen Cyannaphtyls besitzt.



Nach den von V. Merz veröffentlichten Angaben halte ich beide Körper für identisch. Mit Natriumhydrat behandelt liefert dieses Nitril eine Säure, welche V. Merz *Naphtalincarbonylsäure* nennt. Der von V. Merz ausgesprochenen Vermuthung, dass diese Säure mit der von mir beobachteten identisch ist, pflichte ich ebenfalls bei, obwohl noch einige kleine Abweichungen in unseren Beobachtungen aufzuklären sind. V. Merz giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Säure zu 140° an; die von mir untersuchte schmilzt bei 160°. Der Sicherheit wegen habe ich, nachdem ich die Angabe von Merz gelesen hatte, die Bestimmung des Schmelzpunkts der Säure noch mehrmals wiederholt, aber stets mit demselben Resultate. Vielleicht würde eine neue Schmelzpunkt-Bestimmung der aus naphtalinsulfosaurem Kalium dargestellten Säure nach mehrfachem Umkrystallisiren ein übereinstimmendes Ergebniss liefern.

XL

Ueber Isomeren in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether.

Von

A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

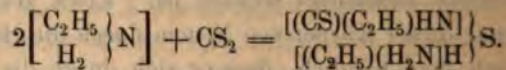
1) Das Senföl der Aethylreihe.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Isomeren der Nitrile, welche der Akademie in jüngster Zeit vorgelegt wurden, konnten nicht verfehlen, meine Blicke auf andere verwandte Körperclassen zu richten, um in ihnen ähnliche Isomeren aufzusuchen. Die Erwartungen, zu denen ich mich bereits vor einigen Monaten berechtigt glaubte, haben gelegentlich einer meiner letzten Mittheilungen in folgenden Worten Ausdruck gefunden *):

*) Monatsber. f. 1867, p. 665.

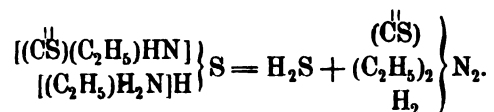
gehend, untersucht. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff, und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, prächtige sechsseitige Tafeln. Diese Krystalle, welche bei 103° schmelzen und bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung sublimiren, sind das *Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure*.

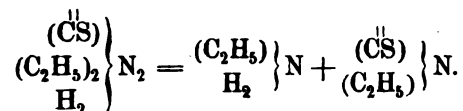


Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge versetzt, liefert es unter Aethylaminentwicklung das Natriumsalz der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Wird mehr Salzsäure zugesetzt, so lösen sich diese Tropfen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff auf, die Flüssigkeit enthält alsdann nur noch chlorwasserstoffsäures Aethylamin.

Durch die anhaltende Einwirkung der Wärme erleidet das äthylsulfocarbaminsäure Aethylamin eine wesentliche Veränderung; schon beim Erhitzen im Wasserbade entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Noch leichter erfolgt die Abscheidung des Gases, wenn die alkoholische Lösung unter Druck bis auf 110 oder 120° erhitzt wird. Verdampft man, sobald der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so bleibt ein öartiges Liquidum zurück, welches gleichfalls leicht zu Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen schon bei 77°; sie lösen sich ebenfalls in Alkohol und unterscheiden sich von dem äthylsulfocarbaminsäuren Aethylamin dadurch, dass sie in Wasser viel weniger löslich sind. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinechlorid einen hellgelben Niederschlag. Die neue Substanz ist das *Diäthylsulfocarbamid* oder der *geschwefelte Diäthylharnstoff*, dessen Bildung durch folgende Gleichung gegeben ist.



Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon beim gelinden Erwärmen ein Dampf von stechendem Senföl-Geruch, welcher sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wirkt wie die Phosphorsäure. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 134° einen constanten Siedepunkt. Dieser Körper hat ein dem des Wassers nahezu gleiches specifisches Gewicht und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Sulfocyanäthyl, welches man durch Destillation von Schwefelcyanmetallen mit äthylschwefelsaurem Kalium erhält. Die neue Verbindung bildet sich also, der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich, durch Abspaltung von Aethylamin aus dem geschwefelten Däthylbarnstoff.



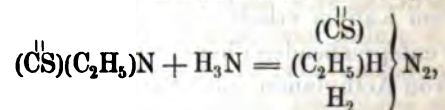
Sie unterscheidet sich aber von dem ihr gleichzusammengesetzten Sulfocyanäthyl in allen ihren Eigenschaften. Der Siedepunkt des neuen Körpers liegt um 13 Grade niedriger als der des bekannten Sulfocyanäthyls; mit der Hand in Berührung gebracht, erzeugt derselbe einen brennenden Schmerz, sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen, Eigenschaften, welche dem Sulfocyanäthyl nicht angehören. Am auffallendsten aber zeigt sich der Unterschied im Verhalten zu den Ammoniaken. Während das gewöhnliche Sulfocyanäthyl von dem Ammoniak und seinen basischen Abkömmlingen gar nicht oder nur schwierig verändert wird, fixirt der neue Körper das Ammoniak und seine Derivate mit der allergroßten Leichtigkeit.

In der That liegt hier eine Verbindung vor, welche sich sowohl ihren physikalischen Eigenschaften, als auch ihrem chemischen Verhalten nach dem Senföl direct an die Seite stellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit Will's schöne Arbeit

über dieses Oel von Neuem gelesen; und ich will schon hier anführen, dass, soweit sich bisher meine Versuche erstreckt haben, der Parallelismus zwischen den beiden Substanzen ein vollkommener ist. Desshalb will ich auch die in diesem Aufsatze beschriebene Verbindung der Kürze halber mit dem Namen *Aethylsenföl* bezeichnen.

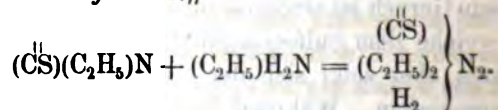
Von den zahlreichen Abkömmlingen des Aethylsenföls, mit denen ich im Laufe dieser Versuche bekannt geworden bin, sollen hier nur noch einige seiner Verbindungen mit den Ammoniaken kurz erwähnt werden.

Unter dem Einfluss des Ammoniaks selbst erstarrt das Aethylsenföl nach kurzer Zeit zu einer schönen Krystallmasse von *Aethylsulfocarbamid* oder *geschwefeltem Aethylharnstoff*,

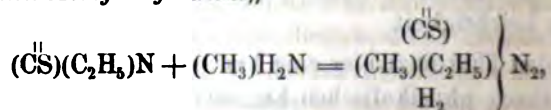


welcher wie das Thiosinnamin der Allyl- und Phenylreihe schwach basische Eigenschaften besitzt, sich in Chlorwasserstoffsäure löst und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag liefert. Diese Krystalle schmelzen bei 89°, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser.

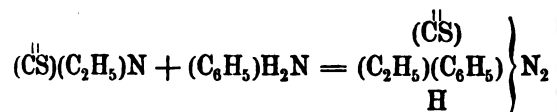
Durch Zusammenbringen mit Aethylamin wird die Verbindung zurückgebildet, aus der das Aethylsenföl ursprünglich entstanden war, nämlich das *Diäthylsulfocarbamid* oder der *geschwefelte Diäthylharnstoff*



Noch habe ich die Verbindungen des Aethylsenföls mit dem Methylamin, das *Methyläthylsulfocarbamid* oder den *geschwefelten Methyläthylharnstoff*



und mit dem Anilin, das *Aethylphenylsulfocarbamid* oder den *geschwefelten Aethylphenylharnstoff*



dargestellt.

Die erstere Verbindung bildet schöne in Wasser, Alkohol und Salzsäure lösliche Krystalle, welche bei 54° schmelzen.

Der gemischte Sulfoharnstoff der fetten und aromatischen Reihe ist besonders durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher er krystallisirt. Er hat mich schon desshalb interessiert, weil ich ihn mit einer isomeren Verbindung vergleichen konnte, welche sich bildet, wenn man Aethylamin mit Phenylsenfölsäure zusammenbringt. Sie ist nicht weniger krystallinisch, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften völlig von dem aus Anilin und Aethylsenfölsäure erhaltenen Körper. Dieser letztere schmilzt bei 145°, während der Schmelzpunkt des aus Phenylsenfölsäure und Aethylamin gebildeten Harnstoffs bei 97° liegt. Auch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und namentlich zur Salzsäure, sind beide Körper durchweg verschieden, so dass wir also hier offenbar einen ähnlichen Fall von Isomerie vor uns haben wie sie in der Reihe der sauerstoffhaltigen Harnstoffe bereits mehrfach beobachtet worden ist.

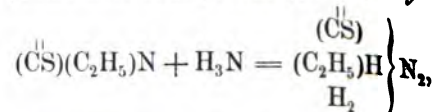
Um die Ergebnisse dieser Versuche noch weiter zu präzisiren, habe ich sie in der Methyl- und Amylreihe wiederholt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich im Einzelnen meine Beobachtungen anführen. Es reicht hin zu bemerken, dass man bei Anwendung von Methylamin statt Aethylamin die beschriebenen Erscheinungen in derselben Reihenfolge beobachtet wie beim Aethylamin, nämlich Bildung von *methylsulfofocarbaminsäurem Methylamin*, von *geschwefeltem Dimethylharnstoff* und endlich von *Methylsenfölsäure*. Letzteres ist eine stechend nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche bei 120°, also bei etwa 13° niedriger als das mit ihr isomere Sulfoeyanmethyl, siedet. Die Fähigkeit, mit den Ammoniaken Verbindungen einzugehen, tritt bei dem Methylkörper nicht weniger scharf hervor als bei der Aethylverbindung.

In der Amylreihe sind die Erscheinungen schon etwas weniger bestimmt ausgesprochen. Das *amylsulfofocarbaminsäure*

über dieses Oel von Neuem gelesen; und ich will anführen, dass, soweit sich bisher meine Versuche haben, der Parallelismus zwischen den beiden Substanzen vollkommener ist. Deshalb will ich auch die in dem satze beschriebene Verbindung der Kürze halber Namen *Aethylsenföl* bezeichnen.

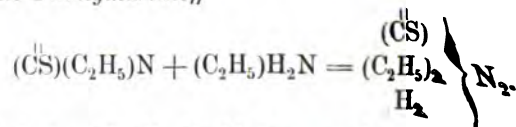
Von den zahlreichen Abkömmlingen des Aethylsenföls mit denen ich im Laufe dieser Versuche bekannt bin, sollen hier nur noch einige seiner Verbindungen Ammoniaken kurz erwähnt werden.

Unter dem Einfluss des Ammoniaks selbst erstarrt Aethylsenföl nach kurzer Zeit zu einer schönen Krystallmasse von Aethylsulfocarbamid oder geschwefeltem Aethylharnstoff.

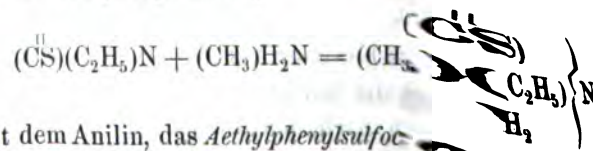


welcher wie das Thiosinnamin der Allyl- und Phenylsenföle schwach basische Eigenschaften besitzt, sich in Chlorwasserstoffsäure löst und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag liefert. Diese Krystalle schmelzen bei 89°, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser.

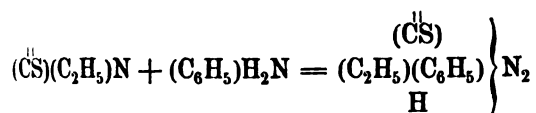
Durch Zusammenbringen mit Aethylamin wird die Verbindung zurückgebildet, aus der das Aethylsenföl ursprünglich entstanden war, nämlich das Diäthylsulfocarbamid oder geschwefelte Diäthylharnstoff.



Noch habe ich die Verbindungen des Aethylsenföls mit dem Methylamin, das Methyläthylsulfocarbamid oder geschwefelten Methyläthylharnstoff.



und mit dem Anilin, das Aethylphenylsulfocarbamid oder geschwefelten Aethylphenylharnstoff.



rgestellt.

Die erstere Verbindung bildet schöne in Wasser, Alkohol und Salzsäure lösliche Krystalle, welche bei 54° schmelzen.

Der gemischte Sulfoharnstoff der fetten und aromatischen Reihe ist besonders durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher er krystallisirt. Er hat mich schon deshalb interessiert, weil ich ihn mit einer isomeren Verbindung vergleichen konnte, welche sich bildet, wenn man Aethylamin mit Phenylsenföl zusammenbringt. Sie ist nicht weniger krystallinisch, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften völlig von dem aus Anilin und Aethylsenföl erhaltenen Körper. Dieser letztere schmilzt bei 145°, während der Schmelzpunkt des aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildeten Harnstoffs bei 97° liegt. Auch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und namentlich zur Salzsäure, sind beide Körper durchweg verschieden, so dass wir also hier offenbar einen ähnlichen Fall von Isomerie vor uns haben wie sie in der Reihe der sauerstoffhaltigen Harnstoffe bereits mehrfach beobachtet worden ist.

Um die Ergebnisse dieser Versuche noch weiter zu präzisiren, habe ich sie in der Methyl- und Amylreihe wiederholt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich im Einzelnen meine Beobachtungen anführen. Es reicht hin zu bemerken, dass man bei Anwendung von Methylamin statt Aethylamin die beschriebenen Erscheinungen in derselben Reihenfolge beobachtet wie beim Aethylamin, nämlich Bildung von *methylsulfo-carbaminsäurem Methylamin*, von *geschwefeltem Dimethylharnstoff* und endlich von *Methylsenföl*. Letzteres ist eine stechend nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche bei 120°, also bei etwa 13° niedriger als das mit ihr isomere Sulfocyanmethyl, siedet. Die Fähigkeit, mit den Ammoniaken Verbindungen einzugehen, tritt bei dem Methylkörper nicht weniger scharf hervor als bei der Aethylverbindung.

In der Amylreihe sind die Erscheinungen schon etwas weniger bestimmt ausgesprochen. Das *amylsulfo-carbaminsäure*

Amylamin bildet sich, wie ich schon früher gezeigt habe, grosser Leichtigkeit. Der Uebergang in *Diamylnulf* und die Verwandlung des letzteren in *Amylsenöl* erfolgt schwieriger. Ich habe mir in der That das letztere, ein etwa 180° siedende Flüssigkeit, vollkommen rein in erhebender Menge noch nicht verschaffen können. Sein Verhalten wie sich diess aus seiner Stellung im Systeme der Verbindungen erwarten liess, ist weniger stark ausgesprochen. In der kohlenstoffärmeren, also flüchtigeren Homologen, das Verbindungsbestreben für die Ammoniakverbindungen schwächt, ich habe gleichwohl eine prächtige krystalline Verbindung mit dem Ammoniak selbst erhalten.

Ich hoffe, dass es mir vergönnt sein möge, die Gesetze, die in diesem Aufsätze verzeichneten Körper durch weitere Versuche zu vervollständigen, allein die angeführten Thatsachen dürften hinreichen, die Existenz zweier Klassen von Verbindungen, welche die Zusammensetzung der feylecyanwasserstoffsäure-Aether besitzen, festgestellt zu haben. In der Methyl-, Aethyl- und Amylgruppe sind wir bei den Gliedern beider Reihen bekannt; in der Allyl- und Amylgruppe sind bisher nur die Senföle nachgewiesen, man kann nicht bezweifeln, dass fernere Versuche auf diesem Gebiete Körper kennen lehren werden, welche in den letztgenannten Gruppen den gewöhnlichen Schwefelecyanwasserstoffsäure-Aethern entsprechen.

Wollte man sich schon jetzt über die verschiedenen Constitutionen der Glieder beider Reihen Rechenschaft geben, so wäre wohl die einfachste Auffassung, die Verkettung der Kohlenstoffatome als in dem einen Fall durch den Schwefel, in dem andern durch den Stickstoff bewerkstelligt anzunehmen. In dem einfachsten Fall, nämlich das Glied der Methylgruppe, beleuchten, so würde das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in der alten Verbindung mit dem Schwefel, in der neuen Verbindung mit dem Stickstoff vereinigt sein. In der neuen Verbindung findet eine Stütze, sowohl in der Bildung, als auch in den Zersetzungen beider Körper. Ich behalte mir die spätere Mittheilung auf diese Frage zurück.

Schliesslich darf hier nicht unbemerkt bleiben,

Angabe von Schlagdenhauffen *) bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylamin neben Schwefelcyanäthyl bilden soll und zwar nach der



die fragliche Reaction mehrfach ausgeführt, weil es wahrscheinlich schien, dass sich auf diesem Wege eben beschriebene Aethylsenföls bilden könne. Es weder das gewöhnliche Schwefelcyanäthyl, noch eine Verbindung auf diese Weise erhalten konnte, auch ich stets die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff beobachtet, allein als complementäres Product keinen Versuch, auch nie etwas anderes als Diäthylsenföls gebildet.

XII.

Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür.

Von

R. Schneider.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

Eine Auflösung von 1 Th. Schwefelchlorür in trockenen Schwefelkohlenstoff 2 Th. trocken eingetragen, so findet nicht sofort, aber nach einiger Wirkung statt und zwar unter Erwärmung, die man nicht für Abkühlung sorgt, leicht bis zum Schmelzen des Schwefelkohlenstoffs steigert. Nach beendigter und während des Erkaltens des Schwefelkohlenstoffs ziehen sich aus diesem kleine, lebhaft glänzende, kristalline Blätter in grosser Menge ab. Nachdem man durch wässriges Erwärmen des Gefässes wieder in Lösung gebracht hat, filtrirt man schnell von dem unlöslichen Rückstand ab, welcher letztere wesentlich aus Chlorsilber und wenig schwefelhaltiger organischer Substanz besteht.

Journ. de pharm. [3] 34, 173.

einige derselben einer genaueren Untersuchung unterworfen. Dessgleichen hat Reynoso *) solche Verbindungen, u. z. speciell die des Ferro- und Ferridecyan-Nickels dargestellt, analysirt und für sie Formeln aufgestellt. Meine Arbeiten, die ich bereits vor drei Jahren, leider ohne Kenntniss der Untersuchungen von Reynoso begonnen habe, beschränkten sich auf die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickel- und Kobaltoxydul-Salzlösungen, und zwar habe ich zunächst die nickelhaltigen Verbindungen genauer untersucht. Die Resultate meiner Arbeiten sind folgende: Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines beliebigen Nickeloxysalzes mit Ferrocyankalium in nicht zu grossem Ueberschusse, so tritt, wie das schon Reynoso in seiner oben erwähnten Abhandlung angiebt, unter Verwandlung der ursprünglich intensiv blauen Farbe der Flüssigkeit, in eine schwach röthliche, alsbald die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Kryställchen ein, welche eine ausgesprochene amethystrothe Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen.

Bei Anwendung einer bezüglich ihres Nickelgehalts ziemlich verdünnten Lösung, findet die Ausscheidung dieser Krystalle ziemlich langsam, oft erst nach 10—12 Stunden statt, und es gelingt auf diese Weise, Krystalle von ziemlich grossen Dimensionen zu erhalten, die dann auch eine intensivere Färbung zeigen, als sie bei den äusserst zarten, aus concentrirten Lösungen abgeschiedenen Kryställchen wahrnehmbar ist. Hatte man die Nickeloxysalzlösung nur mit so viel Ammoniak versetzt, dass dessen Menge eben hinreicht, den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen, und bringt man nun Ferrocyankalium hinzu, so entsteht sofort ein grünlich-weisser Niederschlag, der völlig amorph ist, sich aber auf Zusatz von Ammoniak ziemlich rasch in jenen krystallinischen Körper verwandelt, wie er aus einer Ueberschuss von Ammoniak enthaltenden Lösung von Anfang an erhalten werden kann. Derselbe grünlich-weiße Körper entsteht auch ziemlich leicht, wenn man eine, die genannten amethystrothen Kryställchen enthaltende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, oder diese selbst

*) Compt. rend. t. 40, 409—412.

gewissen organischen Verbindungen als Radical angenommen wurde.

Hiernach erscheint die ursprüngliche farblose Krystallmasse als ein Gemenge aus Einfach-Schwefelcyan und einem Körper von der Zusammensetzung des Xanthans und es scheint als Gelbwerden derselben dadurch bedingt zu sein, dass das Xanthan aus seinem (in Schwefelkohlenstoff) löslichen, farblosen Zustand in seine unlösliche (orangerothe) Modification übergeht, was bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schneller (und zwar unter einer schwachen Fulminations-Erscheinung) stattfindet.

Die orangerothe Verbindung ist vollkommen geruch- und geschmacklos und vollkommen unlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelblicher Farbe aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung, wie es scheint unverändert, wieder gefällt. Beim Erhitzen in einer kleinen Retorte giebt sie Schwefel und Schwefelkohlenstoff in reichlicher Menge aus unter Hinterlassung eines schmutzig gelben schwefelfreien, äusserlich dem Mellon ähnlichen Pulvers, welches sich beim stärkeren Erhitzen vollständig in gasförmige Produkte zersetzt. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers ist der Verfasser eben beschäftigt.

XIII.

Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,

Assistenten am k. k. chemischen Laboratorium der Universität zu Prag.

1. Ausz. a. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. März 1868.)

Die Existenz von Verbindungen des Ammoniaks mit gepaarten Cyanmetallen wurde bereits von Bunsen, Monthiers und anderen nachgewiesen, und namentlich hat Bunsen*)

*) Poggendorff, Ann. d. Physik u. Chem. 34, 136.

trockene Masse resultirte. Diese wurde so rasch als thunlich zu Pulver zerrieben, und in wohl verschliessbare, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhrchen gefüllt. So dargestellt bildet die Substanz ein lebhaft violettes Pulver, das frei an der Luft liegen gelassen sich ziemlich rasch verändert und unter Verlust von Ammoniak eine lichtgrüne Farbe annimmt, die sich aber bei weiterem Liegen an der Luft unverändert erhält. Erwärmen beschleunigt die Zersetzung wesentlich, und es resultirt bei längerem Trocknen, bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur, ein dunkelbraun gefärbtes Pulver, das endlich bei höherer Temperatur sich unter Bildung von Cyanammonium und Wasser völlig zersetzt und schliesslich unter lebhaftem Erglühen ein äusserst voluminöses schwarzes Pulver hinterlässt, das Eisen, Nickel und Kohlenstoff enthält. Setzt man eine grössere Partie der ursprünglichen Verbindung (am besten in grösseren zusammengeballten Stücken, wie sie durch Pressen der erhaltenen Krystalle resultiren) rasch und durch nicht zu lange Zeit einer Temperaturerhöhung von 100° C. aus, so verwandelt sich die Masse nur an den äusseren Schichten in die erwähnte grüne, beziehungsweise braune Verbindung, im Innern der einzelnen dichteren Stücke findet sich aber eine Partie eines Körpers, der eine deutlich blaue Farbe zeigt, und einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit besitzt, so dass man denselben frei an der Luft liegen lassen kann, ohne dass er sich sehr rasch verändert. Durch diese Eigenthümlichkeit unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von der ursprünglichen violett gefärbten Verbindung, und es ist kein Zweifel, dass er ein Zersetzungsproduct derselben ist; eine Annahme, für welche auch der Umstand spricht, dass er beim Erwärmen sofort unter Ammoniakverlust sich braun färbt, ohne vorher eine grüne Farbe anzunehmen. Dieselbe blaue Verbindung entsteht auch, wenn man die ursprüngliche violette Verbindung in einem Strome trockenen Ammoniakgases einer nicht über 60° C. steigenden Temperaturerhöhung aussetzt. Beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure erleidet die ursprüngliche violette Verbindung ähnliche Veränderungen wie beim Trocknen an der Luft. Sie färbt sich auch hier, und begreiflich, weit rascher, grün, und geht endlich,

chuss behandelt. Unter Umständen, wo die gezogene Nickeloxydulsalzlösung keinen ammoniakzusatz erhalten hat, können begreiflicher genannten Körper gleichzeitig entstehen, und es Niederschläge zu Stande kommen, welche je herrschen der einen oder der anderen Verbindungen Grün und Violett schwankende Mischfarbe h Säuren werden diese aus ammoniakalischen salzlösungen erhaltenen Körper sehr rasch vernehmen bei genügendem Säurezusatz im Allgeblässapfelgrüne Färbung an, wie sie dem gewöhnlich-Cyaneisen-Nickel, in welches sie sich hierbei, zukommt, während sich umgekehrt dieses auf Ammoniak in die oben genannten amethystrothen überführen lässt. Andere Erscheinungen habe: Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniaknickeloxydulsalzlösungen nicht beobachtet. Behufsvse der hier entstehenden Verbindungen stellte ich erst eine grössere Menge der krystallisirbaren Verbindung dar. Ich verfuhr wie folgt: Eine gesättigte von schwefelsaurem Nickeloxydul, das durch Auflösen dem, auf geeignete Weise von Verunreinigungen mit, Arsen, Eisen, Zink und Kobalt befreitem Nickeloxyrat in einer zureichenden Menge von Schwefelsäure, auskrystallisiren lassen, erhalten worden war, wurde mit 10fachen Volumen von Aetzammoniakflüssigkeit (0,910 Gew.) versetzt, und die so erhaltene dunkel lasurblau gefärbte Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt. Es wurde nunmehr eine $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolums der Flüssigkeit betragende Menge einer kalt gesättigten Lösung von reinem Ferrocyankalium zugemischt, und das Gemenge in einem wohlbedeckten Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach circa 24 Stunden hatten sich aus dieser Flüssigkeit grosse, zollunter zolllange, spiessige Krystalle von prächtig dunkel-amethystrother Farbe abgeschieden. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aetzammoniakflüssigkeit gewaschen und endlich zwischen einigen Lagen Fliesspapiers wiederholt und so lange gepresst, bis eine fast vollkommen

Verbindung Ammoniak und hinterlassen Nickeloxydulhydrat, während zugleich die Ferrocyanverbindung des angewandten Alkali in Lösung geht. In Cyankalium ist die Verbindung leicht zu einer gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit löslich.

Die qualitative Analyse erwies: Eisen, Nickel, Cyan, Ammoniak und Wasser. Ich konnte trotz wiederholter Versuche in der, aus einer verdünnteren Lösung erhaltenen Verbindung weder die Gegenwart von Schwefelsäure, noch von Kali nachweisen.

Bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile, die bei der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung, wie begreiflich eine ziemlich mühselige ist, wurde im Allgemeinen jeder Bestandtheil aus einer besondern Partie der Substanz bestimmt.

Die procentische Zusammensetzung der violetten Verbindung ergab:

Ferrocyan	29,63
Nickel	16,39
Ammoniak	29,77
Wasser	23,93
	<hr/> 99,72

Berücksichtigt man, dass die Analysen mit einer nicht völlig trockenen Substanz vorgenommen werden mussten, so wie dass derselben von dem Auswaschen mit Aetzammoniakflüssigkeit herrührend eine gewisse nicht zur Verbindung gehörige Menge Ammoniak anhängen musste, so wird die Formel $\text{FeCy} + 2(\text{NiCy}) + 6\text{NH}_3 + 9\text{HO}$, welche

Ferrocyan	30,54 p.C.
Nickel	16,71 "
Ammoniak	29,40 "
Wasser	23,34 "

verlangt, wohl gerechtfertigt erscheinen.

Blaue Verbindung.

Die für die Analyse bestimmte Partie dieser Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt: Es wurden mehrere grössere Klümpchen der violetten Verbindung, wie sie durch scharfes Pressen derselben erhalten worden waren, zwei Stunden einer Temperatur von 100°C. ausgesetzt. Sie überzogen

umal wenn man durch Anwendung von concentrirter Schwefelsäure für eine kräftige Wasserentziehung gesorgt hat, eben auch in jene braune Verbindung *) über, wie sie ausserhalb des Vacuums durch Erwärmen resultirt. Dagegen habe ich keinen Uebergang derselben in die oben erwähnte blaue Verbindung bei den Veränderungen im Vacuum nie beobachtet.

Wasser und verdünnte Säuren verändern sowohl die ursprünglich violette Verbindung, als auch zum Theile deren Zersetzungsproducte sehr rasch. So entsteht durch Einwirkung von Wasser auf die violette Verbindung sowohl als auch auf den erwähnten blauen Körper jene grüne Verbindung, wie sie beim Liegen der ursprünglichen Verbindung an der Luft oder über Schwefelsäure im Vacuum zu Stande kommt, während verdünnte Säuren sowohl die ursprüngliche violette, als auch die erwähnte blaue, so wie die grüne und braune Verbindung durch Entziehung von Ammoniak in gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel verwandeln. Weder ersteres noch letztere bringen sonach die Verbindung in Lösung, dagegen ist in ammoniakhaltigem Wasser, durch welches, wenn dessen Ammoniakgehalt zureichend ist, sämtliche Zersetzungsproducte wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden, diese merklich löslich. Der Grad ihrer Löslichkeit nimmt aber in dem Masse ab, als der Ammoniakgehalt der Flüssigkeit zunimmt, so dass in einem mit Ammoniakgas völlig gesättigten Wasser sich eben auch nur Spuren der Verbindung in Lösung erhalten. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung durch Wasserentziehung sehr rasch braun und zersetzt dieselbe nach längerer Einwirkung, zumal bei gleichzeitigem Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure endlich vollständig. Eben so wirkt schmelzendes doppelt schwefelsaures Kali. Aetzende Alkalien entwickeln aus der

*) Diese durch vorsichtiges Trocknen in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure aus der violetten Verbindung dargestellte braune Substanz ist in hohem Grade hygroskopisch und färbt sich durch Wasseraufnahme sehr rasch grün. Dieses Verhalten ist völlig geeignet, diesem Körper unter Umständen eine praktische Verwendung in der Färbung zu verschaffen, in der man etwa wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in Anwendung bringt.

Ferrocyan	40,45 p.C.
Nickel	22,13 "
Ammoniak	6,49 "
Wasser	30,92 "

fordert.

Aehnliche, der obigen Zusammensetzung sehr nahe kommende Zahlen erhielt ich auch bei den Analysen jenes Körpers, welcher beim längeren Liegen der violetten Lösung an trockener Luft entsteht, sowie jenes, der durch Niedererschlagen einer mit zur Lösung des entstehenden Nickeloxydulsalzes mittelst Ferrocyankalium versetzten Lösung nur zureichenden Ammoniakmenge versetzt erhalten werden kann, so dass bezüglich der Identität dieser Körper mit oben beschriebenen Verbindung kein Zweifel besteht.

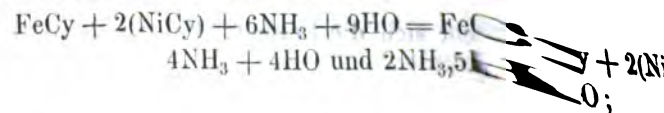
Was endlich die Analyse des braunen Körpers betrifft, wie er durch Einwirkung höherer Temperatur oder Trocknen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum jeder der im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen erhalten werden kann, so ergab diese bei Substanzen verschiedener Darstellungsweise ziemlich verschiedene und nur einmal erhielt ich bei der Analyse einer durch längeres Trocknen im Vacuum dargestellten Substanz Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel $\text{FeCy} + 2(\text{NiCy}) + \text{NH}_3$ passten, welcher eine procentische Zusammensetzung von

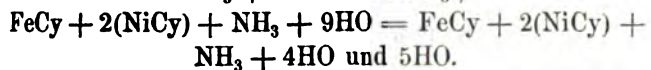
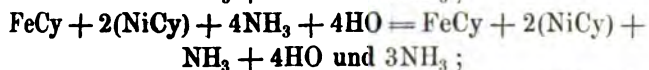
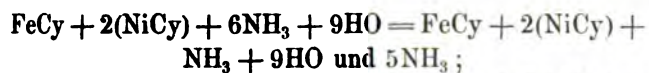
Ferrocyan	48,84 p.C.
Nickel	26,73 "
Ammoniak	7,83 "
Wasser	16,59 "

entspräche.

In der Mehrzahl der Fälle fand ich, bedingt durch länger fortgesetztes Trocknen einen wesentlich geringeren Gehalt an Ammoniak, als er obiger Formel entspricht, gegen gelang es mir nie, auf diesem Wege eine völlig freie Substanz zu erhalten.

Die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander würden sich mit Zugrundlegung obiger Formeln durch des Schema ausdrücken lassen:





Demgemäss müsste der Gewichtsverlust, den die violette Verbindung beim Uebergang in die blaue erleidet 22,75 p.C., der, den sie beim Uebergang in die grüne erleidet, 24,5 p.C. betragen. Es müsste ferner die blaue Verbindung beim Uebergang in die braune 19,02 p.C., die grüne dagegen zu demselben Ende 17,17 p.C. an Gewicht verlieren. Bei den Versuchen, die ich in Bezug hierauf anstellte, fand ich in der That eine ziemliche Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten, und es scheint mir hierin eine nicht ganz werthlose Bestätigung für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln zu liegen.

Die Resultate meiner Arbeiten stimmen, zumal was die Analysen betrifft, wenig mit den Angaben Reynoso's überein. Reynoso hat für sein „Eisencyannickel-Ammoniak“ mit dem höchsten Ammoniakgehalte die Formel $\text{FeCy} + 2(\text{NiCy}) + 3\text{NH}_3 + 4\text{HO}$. Für jenes mit einem geringeren Ammoniakgehalt die Formel $\text{FeCy} + 2(\text{NiCy}) + 2\text{NH}_3 + \text{HO}$ aufgestellt, welche beide sich mit den Ergebnissen meiner Analysen nicht wohl in Einklang bringen lassen. Ich glaube aber darauf hinweisen zu müssen, dass Reynoso auf dem von ihm zur Darstellung des Materials für die Analyse eingeschlagenen Wege, bei der leichten Veränderlichkeit der Substanz kaum eine Verbindung von durchgängig gleicher Zusammensetzung erhalten haben kann.

XIV.

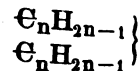
Zur Geschichte des Benylens.

Von

A. Bauer und E. Verson.

(Aus d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien
Februar 1868.)

Reboul und Truchot *) haben kürzlich die Meinung ausgesprochen, dass neben der Acetylenreihe C_nH_{2n-2} , welche mit dem Acetylen beginnt, eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die Formel



ausgedrückt ist, welche andeuten soll, dass sie durch das Zusammentreten zweier identischer Kohlenwasserstoff-Radikale gebildet sind. Es ist einleuchtend, dass, wenn diese Annahme richtig ist, nur jenen Gliedern der Acetylenreihe eine isomere Verbindung der neuen Reihe entsprechen kann, in welcher eine gerade Zahl ist.

Im Verlaufe ihrer Untersuchung kommen Reboul und Truchot noch zu dem Schlusse, dass das von einem von seinerzeit entdeckte Rutylen $C_{10}H_{18}$ nicht ein Homologes des Hexoylens und Acetylens, sondern des von Würtz entdeckten Diallyls



sei, also in die neue, dem Acetylen parallele Reihe der Kohlenwasserstoffe gehöre.

Eine wesentliche Unterstützung findet diese Annahme darin, dass es den genannten Chemikern gelang, aus dem amerikanischen Erdöl vorkommenden Decylwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ darzustellen, welcher Decenylen genannt wurde und welchen Chemikern für das wahre Homologe des Benylens gehalten wird.

*) Compt. rend. t. 65, 73; Ann. d. Chem. 144
Dies. Journ. 96, 220.

Bauer hat schon vor längerer Zeit bei den Versuchen zur Bereitung des Triamylenglykols einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Formel $C_{15}H_{28}$ entsprach, und von ihm als ein dem Acetylen homologer Kohlenwasserstoff und mit dem Namen *Benylen* bezeichnet wurde. Wenn aber die Ansicht von Reboul und Truchot die richtige ist, so müsste dieses aus Triamylen dargestellte Benylen jedenfalls in eine andere Reihe von Kohlenwasserstoffen gehören, als das aus Diamylen dargestellte Rutylen, was gewiss sehr unwahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, in welchen nahen Beziehungen das Triamylen zum Diamylen steht.

Es schien desshalb angezeigt, die Darstellung des Benylens zu wiederholen, um diesen Kohlenwasserstoff näher zu studiren, bei der Darstellung aber genau *denselben Weg* einzuschlagen, welcher seinerzeit bei der Bereitung des Rutylen eingehalten wurde.

Der Lösung dieser Aufgabe waren zunächst die in folgenden Zeilen beschriebenen Versuche gewidmet.

Reines Triamylen wurde in Aether gelöst, und die Lösung durch eine Kältemischung auf 17° unter Null abgekühlt; hierauf tropfenweise die für das Triamylenbromid berechnete Menge von Brom zugegeben, und die ganze Masse nach einiger Zeit mit einer entsprechenden Menge von alkoholischer Kalilösung geschüttelt, wobei sich viel Bromkalium abschied.

Nun wurde die ganze, mit Kalilösung übersättigte Flüssigkeit nach Verjagung des Aethers längere Zeit auf 100° C. erwärmt, dann destillirt und das Destillat mit Wasser zersetzt.

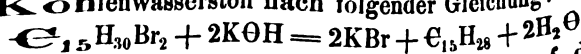
Die abgeschiedene ölige Schicht enthielt noch einige Procente von Brom und Sauerstoff, welche letzterer wohl von einem gemischten Aether $C_{15}H_{29} \cdot C_2H_5O$ herrührte. Der flüchtigere Theil dieser öligen Schicht wurde nun durch längere Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit alkoholischer Kalilösung und schliesslich zu wiederholten Malen mit Natrium erwärmt, dann mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Zur Analyse wurde die von verschiedenen Bereitungen herrührende, bei $223-228^{\circ}$ C. siedende Partie der Flüssigkeit genommen, und folgende Resultate erzielt: I. 0,2948 Grm.

Substanz gaben 0,3622 Grm. Wasser und 0,9274 Grm. Kohlensäure. II. 0,2130 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. Wasser und 0,6706 Grm. Kohlensäure. 100 Theile enthalten demnach:

	Gef.			Ber.
	I.	II.		
Kohlenstoff . .	85,79	86,61	C ₁₅	86,54
Wasserstoff . .	13,65	13,47	H ₂₆	13,96
	99,44	100,08		100,00

Diese Resultate stimmen also sehr nahe mit der für die sogenannte Benylen berechneten Formel überein, und es dieser Kohlenwasserstoff nach folgender Gleichung:



aus dem Triamylenbromid entstanden, somit auf diese Weise aus Triamylen gebildet worden, wie das Rutylen Diamylen.

Das Benylen hat bei 0° eine Dichte von 0,9114 und bindet sich mit Brom ebenso energisch wie das Rutylen wie die Kohlenwasserstoffe der Amylenreihe selbst, und bildet ein Bromid von der Formel: $C_{15}H_{26}Br_2$.

Lässt man auf dieses eine alkoholische Kalilösung wirken, so wird es sehr schnell unter Abscheidung von Kalium zersetzt, und verfährt man weiter genau so wie bei der Bereitung von Benylen aus Triamylen (s. oben) angewandt wurde, so erhält man einen bei etwa 220° C. siedenden Kohlenwasserstoff, der der Analyse unterworfen, folgende Resultate lieferte:

0,3554 Grm. Substanz gaben 0,413 Grm. Wasser und 1,00 Grm. Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach:

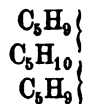
	Ber.
Kohlenstoff . .	86,74
Wasserstoff . .	12,91
	99,65

	Gef.
C ₁₅	12,63
H ₂₆	87,37
	100,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach nach $C_{15}H_{26}$ zusammengesetzt. Derselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist leichter als Wasser in Alkohol und Aether. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass Benylen aus Triamylen auf dieselbe Weise entsteht.

Rutylen aus Diamylen, und es ist gewiss wenig wahrscheinlich, dass die beiden Kohlenwasserstoffe Benylen und Rutylen in zwei verschiedene homologe Reihen zu stellen sind, zumal ihr Verhalten gegen Brom ein ganz ähnliches ist, was allerdings nur beweist, dass beide zweiatomige Kohlenwasserstoffe sind.

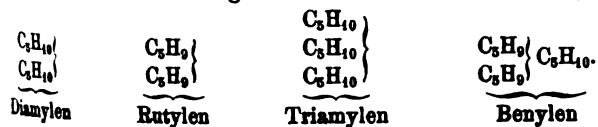
Betrachtet man mit Reboul und Truchot das Rutylen als einen dem Diallyl homologen Kohlenwasserstoff, so kann man allerdings nicht das Benylen als denjenigen Körper betrachten, welcher zum Triamylen in derselben Beziehung steht wie das Rutylen zum Diamylen. Nimmt man diese Anschauungsweise über die Constitution der genannten Kohlenwasserstoffe an, so dürfte es zweckmässig erscheinen, die Zusammensetzung des Benylen durch die Formel



auszudrücken.

Diese Formel sagt, dass im Benylen zweimal der Rest C_5H_9 vorhanden ist und durch C_5H_{10} , dem zweiatomigen Amylen, zusammengehalten wird. Das Benylen stellt demnach eine Verbindung des Amylens mit Rutylen dar.

Es ergeben sich demnach unter diesen Körpern die durch folgende Zusammenstellung veranschaulichten Beziehungen:



XV.

Die Amine des Benzylalkohols.

Die von Cannizzaro entdeckten Amine des Benzyls hat Limpricht ausführlich untersucht und giebt darüber folgende Notizen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 304).

Die Darstellung geschah durch Behandlung des Chlorbenzyls mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen

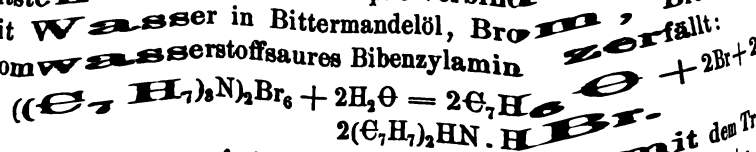
Röhren bei 100°. Es bilden sich stets gleichzeitig alle drei Monoamine und zwar in geringster Menge das Benzylamin und in sehr schwankenden Verhältnissen das Bi- und Tribenzylamin. Man trennt sie von einander als salzsaure Salze von denen das des Tribenzylamins am schwersten, das des Bibenzylamins am leichtesten in Weingeist, das des Tribenzylamins fast gar nicht, das des Bibenzylamins ziemlich leicht in siedendem Wasser sich lösen.

Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N$, aus der heissen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge und Wasser abgeschieden, bildet grosse weisse Blätter oder Nadeln; es löst sich leicht in Aether und heissem, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser. Schmelzpunkt 91°, unverändert destillierbar in geringer Menge und bei raschem starken Erhitzen sonst zersetzt es sich unter Destillation von Toluol.

Das **Nitrat**, $(C_7H_7)_3N \cdot NH_4O_3$. Durchsichtige Krystalle von 124° Schmelzpunkt. Man bereitet es aus der weingeistigen Lösung der Base durch Zusatz von wenig Salpetersäure freiwilliges Verdunsten. Starke Salpetersäure zerstört Tribenzylamin und Wasser fällt harzähnliche Massen.

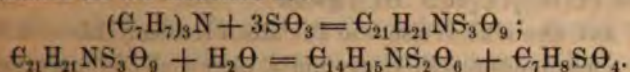
Salzsaures Tribenzylamin, bei 250° in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom erhalten, zerlegt sich in Chlorbenzol und salzsaures Bibenzylamin. Das Chlorbenzol erkennt man am leichtesten daran, dass es mit weingeistigem Ammoniak Krystalle von Tribenzylamin giebt.

Brom, Wasser und Tribenzylamin geben beim Erhitzen **Bromwasserstoff**, bromwasserstoffsäures Bibenzylamin und Bittermandelöl. Analog ist die Zersetzung mit Jod, dagegen die Base mit Brom in Aether gelöst bei Erhitzen entsteht eine gelbe amorphe Verbindung, $(C_7H_7)_3N$ mit Wasser in Bittermandelöl, Brom, Bromwasserstoff und bromwasserstoffsäures Bibenzylamin zerfällt:



Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit dem Tribenzylamin eine saure Masse, die braune Barytsalze beim Erhitzen liefert. Rauchendes Vitriolöl löst die Base farblos.

zwei Säuren, deren Salze schwierig trennbar sind. Wahrscheinlich ist die Reaction so:



Die Barytsalze sind in Gestalt kleiner Warzen, die Bleisalze nur harzig zu erhalten.

Mit Anilin und Arsensäure giebt Tribenzylamin schöne violette Farbstoffe.

Bibenzylamin, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN}$. Darstellung und Abscheidung ist vorher angegeben. Aus der concentrirten wässerigen Lösung eines ihrer Salze durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgezogen und vom Aether durch Destillation befreit, ist die Base eine völlig farblose dicke Flüssigkeit von 1,033 spec. Gew. bei $+14^\circ$, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, luftbeständig, in kleinen Mengen unverändert, in grösseren unter Zersetzung destillirbar. Mit Chlorbenzyl giebt es bei 100° leicht Tribenzylamin.

Das *Hydrochlorat*, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN}.\text{HCl}$, bildet grosse flache Prismen oder dünne Blätter, auch kleine Warzen. Unlöslich in Aether, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich, schmilzt es bei 256° und giebt in concentrirter wässriger Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der bald zu orangefarbigem Nadeln wird $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

Das *Hydrobromat*, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN}.\text{HBr}$. Grosse perlgänzende Blätter, leicht in warmem Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Schmelzpunkt 266° .

Das *Hydrojodat*, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN}.\text{HJ}$. Flache, weisse, lange Prismen, wie das vorige gegen Lösungsmittel sich verhaltend. Schmelzpunkt 224° .

Das *Nitrat*, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HN}.\text{NH}\Theta_3$, flache Prismen oder Nadeln von 186° Schmelzpunkt, die aus den vorigen Salzen bei Zusatz von Salpetersäure sich ausscheiden. Schwerer löslich als die anderen Salze.

Aethylbibenzylamin, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$, entsteht, wenn Bibenzylamin mit Jodäthyl und Weingeist auf 110° erhitzt wird. Durch Silberoxyd aus der Lösung des Hydrochlorats abgeschieden, bildet die Base im Exsiccator ein gelbliches Oel,

welches mit Salzsäure aus Weingeist warzenförmige Krystalle, $(C_7H_7)_2 \cdot C_2H_5N \cdot HCl$, giebt.

Auf ähnliche Weise wie Bi- aus Tri-Benzylamin, bildet sich auch Mono- aus Bi-Benzylamin, aber viel unvollständig.

Mit rauchender Schwefelsäure verwandelt sich das Benzylamin in eine unkrystallisirbare Säure, deren Barytsalz $C_{14}H_{13}NS_2 \cdot \Theta_6Ba$, in warzenförmigen Krystallen erhalten werden kann.

Mit Chlorcyan zerlegt sich das Bibenzylamin in ein Hydrochlorat und in *Cyanbibenzylamin*, $C_{14}H_{14}CyN$, welches aus Aether in grossen blättrigen bei $53-54^\circ$ schmelzend in Wasser unlöslichen Krystallen anschiesst.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält sich das Bi-Tribenzylamin.

Benzylamin, $(C_7H_7)_2H_2N$, ist eine wasserhelle, eigentlich riechende Flüssigkeit von 0,99 spec. Gew. bei 14° 183° (corrig.) Siedepunkt, in Wasser; Aether und Wein äusserst leicht löslich, an der Luft schnell Kohlensäure ziehend. — Das leicht lösliche *Hydrochlorat* krystallisiert in dünnen Blättern oder Warzen und glebt mit Platinchlorid allmählich einen gelben krystallinischen Niederschlag, $(C_7H_7)_2H_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Das Hydrobromat gleich dem vorigen.

Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Benzylamin eine Säure, deren Kalksalz $C_7H_7NS_2 \cdot Ca$ kleine Warzen bildet und leicht in Wasser löslich ist.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält es sich gleich dem vorigen Amine.

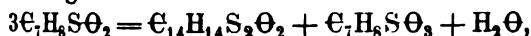
XVI.

Ueber toluolschweflige Säure.

Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (Journ. 102, 252) theilen R. Otto und O. v. Gruber weitere Beobachtungen mit (Ann. d. Chem. u. Pharm.). Phosphorchlorid und toluolschweflige Säure verhalten sich heftig auf einander, die erstarrte gelbliche Masse

ei Behandlung mit Wasser Sulfotoluolchlortür, welches aus Aether in schönen Krystallen erhalten wird. Daneben findet sich ein ölförmiges Product, welches bei der Ueberführung des rohen Sulfotoluolchlortürs in sulfotoluolsaures Kali vermittelst Kalilauge ungelöst bleibt. Die Vff. haben es nicht näher untersucht.

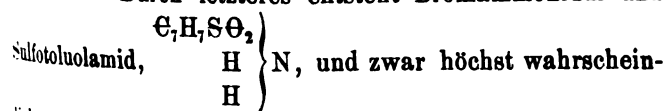
Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf toluolschweflige Säure. Wenn toluolschweflige Säure mit Wasser auf 120 bis 130° erhitzt wird, enthalten die Röhren eine Krystallmasse und eine Flüssigkeit. Erstere besteht aus dem Oxybenzylbisulfür (dies. Journ. 98, 110), letztere aus Sulfotoluolsäure. Die Zersetzung veranschaulicht sich demnach so:



und das Wasser hat keinen Theil daran. Ueber 160° darf man die Erhitzung mit Wasser nicht treiben, sonst springen die Röhren und es entweicht schweflige Säure als Zeichen tieferer Zersetzung.

Zersetzungen des Oxybenzylbisulfürs.

Brom und Wasser verwandeln das Oxybenzylbisulfür in eine gelbe krümlige Masse, die aus heissem Benzol (käuflichem) in kleinen rhombischen Krystallen sich ausscheidet, $C_{14}H_{14}BrS_2O_2 = \text{Monobromoxybenzylbisulfür}$. Diese ist in Wasser nicht, in heissem Aether leicht löslich, zersetzt sich mit Alkohol und auch mit Kalilauge, eben so mit wässerigem Ammoniak. Durch letzteres entsteht Bromammonium und



lich so, dass zuerst das Amid der toluolschwefligen Säure und daraus das der Toluolschwefelsäure sich bildet (durch Sauerstoff der Luft). — Gegen Brom verhält sich in reinem Aether gelöstes Oxybenzylbisulfür anders.

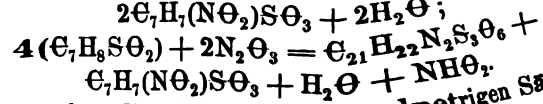
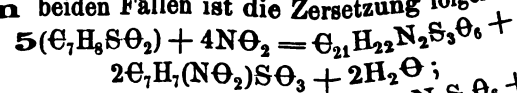
Mit Phosphorchlorid liefert das Oxybenzylbisulfür eine gelbliche, später erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser krystallinisch wird, wie Sulfotoluolchlortür riecht und mit Kalilauge Chlorkalium, toluolschwefligsaures Kali und Metabenzybisulfür giebt.

Toluolschwefligsaures Kali mit Kalihydrat bei 250—300° destillirt, giebt Toluol und schwefligsaures Kali.

Toluolschweflige Säure wird durch *rauchende Salpetersäure* in Nitrosulfotoluolsäure und ein weisses krystallinisches Pulver $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$, verwandelt. Dieses ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol, leicht in siedendem kohlensaurem **Benzol** und krystallisirt daraus in harten glasglänzenden bei 190° schmelzenden Tafeln. Die Vff. meinen, es sei *Diazotrisulfotoluolhydrat*.

Aus dem Filtrat wurde nach Entfernung der Salpetersäure und Sättigung mit Baryt der nitrosulfotoluolsaure Baryt in glänzenden rhombischen Tafeln, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, gewonnen.

Auch durch salpetrige Säure kann die Umwandlung toluolschwefligen Säure in die erwähnten Producte bewerkstelligt werden und zwar viel günstiger in Bezug auf die Beute. In beiden Fällen ist die Zersetzung folgende:

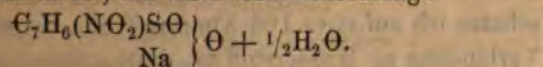


Wenn aber die Einleitung der salpetrigen Säure weingeistige oder wässrige Lösung der toluolschwefligen Säure unter starker Abkühlung geschieht, so verläuft die Zersetzung anders. Es bildet sich dann eine aus weissen in schönen Nadeln krystallisirende stickstoffhaltige Säure, die nachmals bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in die obige Azoverbindung übergeht.

Nitrosulfotoluolchlorür entsteht beim Erwärmen Moleküle Phosphorchlorid und nitrosulfotoluolsaurem Es ist ein in Wasser unlösliches gelbliches Oel. Aether, Benzol und Alkohol löslich.

Durch wässriges Ammoniak geht es in Nitrosulfotoluolamid, $C_7H_6(NO_2)SO_2$ über, welches in glänzenden rhombischen Prismen anschiesst, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Schmelzpunkt 120°.

In Aether gelöstes Nitrosulfotoluolchlorür wird durch Strömungsalz in nitrotoluolschwefligsaures Natron umgewandelt, welches durch Salzsäure zerlegt *nitrotoluolschweflige* Säure beim Schütteln mit Aether an diesen abgiebt. Nach Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure anfangs als Oel und dieses erstarrt bald krystallinisch. Das aus Alkohol abgestrichenen Nadeln krystallisirende Natronsalz, welches in Wasser leicht löslich ist, hat die Zusammensetzung:



Mit rauchender Schwefelsäure liefert toluolschweflige Säure eine zuerst rothe, dann blaue, schliesslich violette Lösung, die schweflige Säure entwickelt und eine gepaarte Säure enthält.

XVII.

Ueber eine allgemeine Methode, um organischen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und zuzuführen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 64, p. 710, 760, 786 et 829.)

Die in Folgendem beschriebene Methode gestattet, irgend eine organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die grösste Menge Wasserstoff enthält. Sie lässt sich anwenden von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Stoffen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Aethylenverbindungen bis zu den höchsten Chlorderivaten und den kohlenstoffreichsten pyrogenen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen, Bitumen. Ferner von den Amiden und Aethylalkalien an bis zu dem Cyan und den complexen Stickstoffverbindungen, wie Indigblau und Albumin. Sie hat sich bei nahe 80 Körpern, an denen ich dieselbe erprobt habe, ohne Ausnahme bewährt. Selbst die schwarzen Substanzen, wie Uimin, Steinkohle, Holzkohle, haben hierbei keine Aus-

nahme gemacht, so dass die Methode mit Recht als allgemeine bezeichnet werden kann.

Sie besteht darin, den organischen Körper mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 275° 10 Stunden lang zu erhitzen.

Die Jodwasserstoffsäure muss in wässriger kalt gesättigter Lösung von *dem spec. Gew. 2* angewendet werden. Den Druck, der sich unter diesen Umständen entwickelt, schätze ich auf etwa 100 Atmosphären. Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto grösser muss der Ueberschuss der Jodwasserstoffsäure sein. So genügen 20—30 Th. auf 1 Th. eines Alkohols oder einer fetten Säure, während aromatische Stoffe 80—100 Gewth. fordern, Indigblau und kohlenartige Stoffe noch mehr. Die reducirende Kraft der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit der wässrigen Lösung derselben bei 275° und schon unter dieser Temperatur. Die Menge, die hierbei zersetzt wird, ist sehr schwankend und richtet sich nach den vorhandenen Körpern.

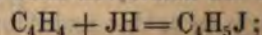
Ich habe nur die Endproducte der Hydrogenation untersucht, muss aber erwähnen, dass durch Anwendung einer geringeren Menge von Jodwasserstoffsäure oder einer weniger concentrirten oder durch niederere Temperatur alle Zwischenproducte der Reduction erhalten werden können, wie ich speciell bei den aromatischen Stoffen zeigen will.

I. Theil. Reihe der Fettstoffe.

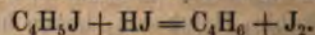
Hierunter verstehe ich die dem Formen homologen Kohlenwasserstoffe, das Aethylen und Acetylen, sowie die Alkohole, Aether, Aldehyde und Säuren, die davon abstammen.

I. Kohlenwasserstoffe.

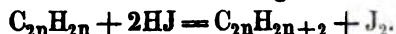
1) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, $C_{2n}H_{2n}$. Diese Kohlenwasserstoffe werden anfangs in jodwasserstoffsäure Aether übergeführt. Die Reaction geht in der Kälte vor sich, schneller aber noch beim Erwärmen auf 100° , z. B.



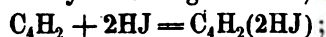
bei weiterer Einwirkung verwandeln sich die letzteren in Hydrüre, d. h. in Formencarbüre, so z. B. das Jodäthyl



Die Endreaction ist demnach folgende:



2) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, $C_{2n}H_{2n-2}$. Diese werden zuerst in Jodhydrate umgewandelt, z. B. das Acetylen



darauf in Hydrüre (Formencarbüre),



Die Endreaction ist demnach folgende:

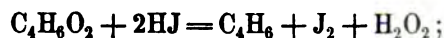


3) Kohlenwasserstoffe der Formenreihe, $C_{2n}H_{2n+2}$. Diese können, da sie mit Wasserstoff gesättigt sind, durch Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, was sich an den 2., 5., 6. und 10. Glied der Reihe bestätigte.

II. Alkohole.

Die Jodwasserstoffsäure wandelt die Alkohole zuerst, wie bekannt, in jodwasserstoffsäure Aether um, die bei weiterer Einwirkung sich in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe umsetzen. So verhalten sich

1) die einatomigen Alkohole z. B. wie der gewöhnliche Alkohol,



2) die mehratomigen Alkohole wie das Glycerin,



III. Aetherarten.

1) Die von einer Wasserstoffsäure derivirenden Aether werden in Hydrüre übergeführt, was sich an folgenden Körpern erwies:

Jodäthyl (glycol diiodhydrique), $C_4H_6J_2$, wird zu Aethylenhydrür, C_4H_6 ;

Jodallyl, $C_6H_8J_2$, wird zu Propylenhydrür, C_6H_8 ;

Jodäthylen (glycol diiodhydrique), $C_4H_4J_2$, wird zu C_4H_6 ;

Brom- und Chloräthylen, $C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4Cl_2$, werden zu C_4H_6 umgewandelt.

2) Die von Sauerstoffsäuren abstammenden Aether zerlegen sich anfangs, indem sich Sauerstoffsäure abscheidet und ein jodwasserstoffsaurer Aether sich bildet, später wirkt die Jodwasserstoffsäure auf beide Körper ein.

nahme gemacht, so dass die Methode mit Recht als allgemeine bezeichnet werden kann.

Sie besteht darin, den organischen Körper mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 275° 10 Stunden lang zu erhitzen.

Die Jodwasserstoffsäure muss in wässriger kalt gesättigter Lösung von dem spec. Gew. 2 angewendet werden. Den Druck, der sich unter diesen Umständen entwickelt, schätze ich auf etwa 100 Atmosphären. Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto grösser muss der Ueberschuss der Jodwasserstoffsäure sein. So genügen 20—30 Th. auf 1 Th. eines Alkohols oder einer fetten Säure, während aromatische Stoffe 80—100 Gewth. fordern, Indigblau und kohlenartige Stoffe noch mehr. Die reducirende Kraft der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit ihrer wässrigen Lösung derselben bei 275° und schon unter dieser Temperatur. Die Menge, die hierbei zersetzt wird, ist schwankend und richtet sich nach den vorhandenen Körpern.

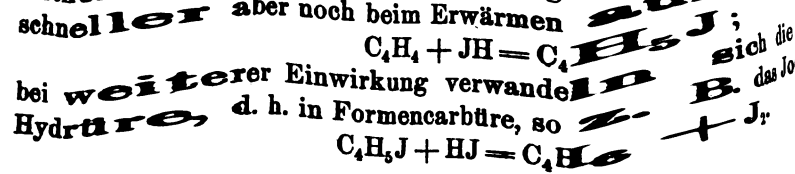
Ich habe nur die Endproducte der Hydrogenation untersucht, muss aber erwähnen, dass durch Anwendung einer geringeren Menge von Jodwasserstoffsäure oder einer wässrigeren concentrirten oder durch niederere Temperatur alle Zwischenproducte der Reduction erhalten werden können, was speciell bei den aromatischen Stoffen zeigen will.

I. Theil. Reihe der Fettstoffe.

Hierunter verstehe ich die dem Formen homologen Kohlenwasserstoffe, das Aethylen und Acetylen, sowie Alkohole, Aether, Aldehyde und Säuren, die davon ableiten.

I. Kohlenwasserstoffe.

1) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, C_nH_{2n} . Kohlenwasserstoffe werden anfangs in jodwasserhaltigem Aether übergeführt. Die Reaction geht in der Kälte schneller aber noch beim Erwärmen auf 100° , und bei weiterer Einwirkung verwandelt sich die Hydrure, d. h. in Formencarbüre, so z. B. das Jodäthyl in Aethylen.



übergeführt, das bei 69° flüchtig, alle Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs aus den Steinölen zeigte:



Gleichzeitig entsteht hierbei auch eine kleine Menge von Propylenhydrür:



Letzterer Kohlenwasserstoff hat sich direct aus dem Benzol gebildet; denn wurde Hexylenhydrür aus Benzol bereitet und von neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zeigte sich keinerlei Veränderung.

b) Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist die Reaction eine andere, das Benzol wird, wie ich mich durch die Analyse überzeugt habe, nach folgender Gleichung zersetzt:



Auch bei der Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf alle anderen aromatischen Stoffe, erzeugt sich Propylenhydrür und Kohlenstoff, aber unter Bildung von Zwischenproducten.

2) Gechlorte Derivate. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}$, C_{12}Cl_6 und $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_6$ geben mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure Benzol. Besonders letzterer Fall ist sehr merkwürdig.

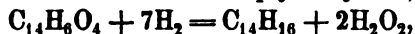
3) Toluol, C_{14}H_8 , wandelt sich durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure gänzlich in Heptylenhydrür, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$, um, welches zwischen 94 und 96° siedet:



Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure giebt es Propylenhydrür und Kohle:



4) Benzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$, giebt a) mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure als normales Product Heptylenhydrür, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$:



und Hexylenhydrür in grösserer Menge, was von der vorgängigen Zersetzung der Benzoesäure in Kohlensäure und Benzol herrührt.

b) Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure, Benzol und Toluol, letzteres als normales Product:



5) Benzaldehyd, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$, giebt mit 20 Th. Jodwasser-

IV. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe.

Sie werden in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe gewandelt, ähnlich den Verbindungen C_4H_5J , C_6H_5J , $C_4H_5Br_2$ etc. So wird C_4Cl_6 in Aethylenhydrür, C_4H_6 , u. geführt. Diess ist die äusserste Gränze.

V. Aldehyde.

Man erhält als Hauptproduct das dem Aldehyd entsprechende Formencarbür

- 1) bei den normalen Aldehyden, wie Acetaldehyd,
 $C_4H_4O_2 + 4HJ = C_4H_6 + 2J_2 + H_2O_2$;
- 2) bei den Acetonen wie bei dem gewöhnlichen Aceton,
 $C_6H_6O_2 + 4HJ = C_6H_8 + 2J_2 + H_2O_2$.

Der normale Kohlenwasserstoff wird bei den Reactionen stets von kleinen Mengen niederen homologen Kohlenwasserstoffen, vielleicht auch von höheren, begleitet, die als Producte von secundären Reactionen zu betrachten sind.

VI. Säuren.

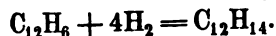
Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die organischen Säuren ist von allen den genannten die würdigste.

- 1) Die einbasischen oder eigentlichen fetten Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$, werden in Hydrüre umgewandelt, indem ein gleiches Volumen Sauerstoff substituiert wird. So entsteht aus der Essigsäure, $C_4H_4O_4$, die Verbindung C_4H_{10} . Diess ist die Buttersäure, $C_4H_8O_4$, der Körper C_6H_{10} . Die Essigsäure, $C_6H_6O_4$, giebt ein analoges Product. Die Annahme macht eine Ausnahme, indem sie sich bei Gegenwärtigkeit von Säuren schon unter 275° in Wasser und Kohlenoxyd zersetzt.
- 2) Die zweibasischen Säuren, $C_{2n}H_{2n-2}O_6$, werden falls in Hydrüre übergeführt, vorausgesetzt, dass die Zersetzung mit der Jodwasserstoffsäure auf 275° nicht zu hoch geht. So liefert die Bernsteinsäure, C_8H_{10} , Aethylhydrür, C_8H_{10} .

II. Theil. Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

- 1) Benzol, $C_{12}H_6$. — a) Das Benzol wird mit Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Hexylhydrür

ergeführt, das bei 69° flüchtig, alle Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs aus den Steinölen zeigte:

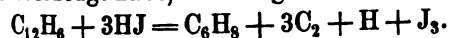


Gleichzeitig entsteht hierbei auch eine kleine Menge von Propylenhydrür:



Letzterer Kohlenwasserstoff hat sich direct aus dem Benzol gebildet; denn wurde Hexylenhydrür aus Benzol bereitet und von neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zeigte sich keinerlei Veränderung.

b) Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist die Reaction eine andere, das Benzol wird, wie ich mich durch die Analyse überzeugt habe, nach folgender Gleichung zersetzt:



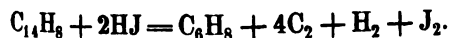
Auch bei der Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf alle anderen aromatischen Stoffe, erzeugt sich Propylenhydrür und Kohlenstoff, aber unter Bildung von Zwischenproducten.

2) Gechlorte Derivate. $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}Cl_6$ und $C_{12}H_6Cl_6$ geben mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure Benzol. Besonders letzterer Fall ist sehr merkwürdig.

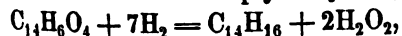
3) Toluol, $C_{14}H_8$, wandelt sich durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure gänzlich in Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$, um, welches zwischen 94 und 96° siedet:



Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure giebt es Propylenhydrür und Kohle:

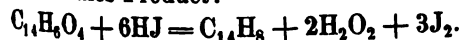


4) Benzoesäure, $C_{14}H_6O_4$, giebt a) mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure als normales Product Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$:



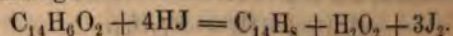
und Hexylenhydrür in grösserer Menge, was von der vorwärtigen Zersetzung der Benzoesäure in Kohlensäure und Benzol herrührt.

b) Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure, Benzol und Toluol, letzteres als normales Product:

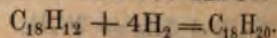


5) Benzaldehyd, $C_{14}H_8O_2$, giebt mit 20 Th. Jodwasser-

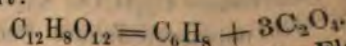
stoffsäure Toluol als Hauptproduct und etwas Benzol und höhere Homologe:



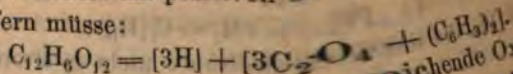
6) Cumol, $C_{10}H_{12}$, giebt mit 80 Th. der Säure Nonylenhydrür, $C_{18}H_{20}$, das zwischen 135 und 140° siedet:



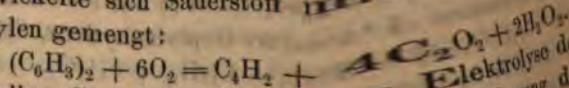
Man sieht, dass die Einwirkung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe oder die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers und die Kohlenwasserstoffe der Formenreihe oder der Steinöle in ein directes Verhältniss bringt. Ich zweifle nicht, dass die Bildung von Propylenhydrür und von Kohle auf Kosten der verschiedenen aromatischen Körper, mit dem Benzol im Zusammenhange steht, welches man als ein Doppelmolekül Propyl ansehen kann $C_{12}H_6 = 2(C_6H_3)$. Ich habe versucht nach dieser Hypothese das Benzol darzustellen durch Elektrolyse der Aconitsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Diese Säure giebt in der That durch Hydrogenation Carballylsäure, $C_{12}H_8O_{12}$, die selbst von dem Propylenhydrür derivirt:



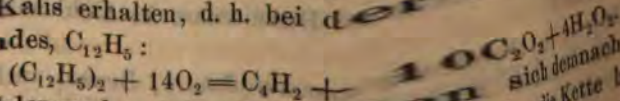
Die Versuche von Kolbe über die Elektrolyse der einbasischen Säuren und die von Kekulé über die zweibasischen Säuren haben zu der Vermuthung geführt, dass die dreibasische Aconitsäure am positiven Pol den Kohlenwasserstoff $(C_6H_3)_2$ liefern müsse:



Dagegen hat sich eine ganz abweichende Oxydation bei der Elektrolyse des aconitsauren Kalis ergeben. Am positiven Pole entwickelte sich Sauerstoff mit ein wenig Kohlenoxyd und Acetylen gemengt:

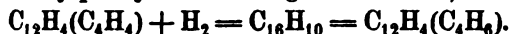


Dieselben Gase habe ich bei der Elektrolyse des benzoensauren Kalis erhalten, d. h. bei der Zerlegung des Benzolrückstandes, $C_{12}H_6$:

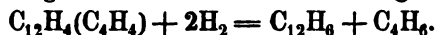


Kohlenoxyd und Acetylen bilden sich demnach bei unvollständigen Oxydationen, die durch die Kette hervorgerufen werden, ähnlich den unvollständigen Verbrennungen

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure wird das Styrolen fast gänzlich in Styrolenhydrür umgesetzt, was wahrscheinlich mit dem Aethylphenyl von Fittig identisch ist,



Gleichzeitig bildet sich durch Zersetzung etwas Benzol,

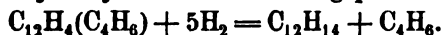


3) Aethylbenzol (Aethylphenyl), $C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6)$.

Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff langsam Octylenhydrür als Hauptproduct,

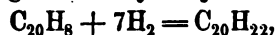


und etwas Hexylenhydrür als Zersetzungsproduct,

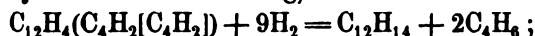


Diesen Versuch habe ich mit dem Bromäthylbenzol wiederholt.

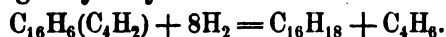
4) Naphtalin, $C_{20}H_8 \Rightarrow C_{16}H_6(C_4H_2) = C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2])$. Dieser Kohlenwasserstoff giebt mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure eine reichliche Menge von Decylenhydrür als Normalproduct,



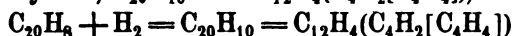
Hexylenhydrür durch Zersetzung,



und ein wenig Octylenhydrür ebenfalls durch Zersetzung,



Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist das Hauptproduct Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$ oder $C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4])$,



eine Flüssigkeit von starkem Geruch, gegen 200° siedend, die sich in kalter rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure löst etc. Durch Pikrinsäure wird sie nicht gefällt. Erhitzt man sie bis zur Rothgluth, so regenerirt sich daraus das Naphtalin. Das Naphtalinhydrür findet sich im Steinkohlentheer und unter den Polymeren des Acetylen; es bildet sich, wenn man Naphtalinkalium, $C_{20}H_8K_2$, mit Wasser zersetzt.

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure verschwindet der genannte Kohlenwasserstoff fast gänzlich und man erhält dafür zwei Hauptproducte, nämlich

1) eine Flüssigkeit, $C_{20}H_{14}$, die zwischen 175 und 180° siedet und welche mit dem Diäthylphenyl identisch zu sein

Ausserdem bildet sich noch eine beträchtliche Menge Oetylenhydrür, welche den ganzen Kohlenstoff des Indigblaus enthält,

$$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2 + 9\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2.$$

Albumin giebt mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure behandelt Ammoniak und Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n-2}$.

IV. Theil. Complexe Kohlenwasserstoffe und Polymere.

Alle complexen Kohlenwasserstoffe lassen sich im Allgemeinen durch successive Vereinigung von einfacheren Kohlenwasserstoffen darstellen. Diess ist z. B. der Fall bei der Bildung des Benzols durch Condensation von 3 Mol. Acetylen, bei der Bildung des Styrolen durch Vereinigung von Benzol und Acetylen, bei der Bildung von Naphtalin durch Einwirkung von Aethylen auf Styrolen etc. Bis wie weit die einfacheren Kohlenwasserstoffmoleküle in den complicirteren als solche vorhanden sind, lässt sich nur durch die analytischen Reactionen und Zersetzungen ermitteln, und hierbei scheint mir die der Jodwasserstoffsäure ein sehr wichtiges Reagens abzugeben, wie sich aus den folgenden Reactionen meiner Ansicht nach ergibt.

I. Complexe Kohlenwasserstoffe.

1) Phenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)$. Wird dasselbe mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, so wandelt sich das Phenyl fast nur in Hexylenhydrür um, wie das Benzol aus dem es entsteht,

$$\text{C}_6\text{H}_5 + 9\text{H}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}.$$

Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure entsteht aus dem Phenyl zum Theil wieder Benzol,

$$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6.$$

zum Theil Propylenhydrür und Kohle, die unter diesen Verhältnissen aus dem Benzol entstehen.

2) Styrolen, $\text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_4)$. Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, wandelt sich dieses Kohlenwasserstoff langsam in Oetylenhydrür, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, um, welches als Hauptproduct erhalten wird und zwischen $115-120^\circ$ siedet,

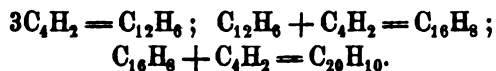
$$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{18};$$

aber gleichzeitig bildet sich durch Zersetzung eine kleine Menge von Hexylenhydrür,

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_4) + 6\text{H}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_6.$$

und $C_{12}H_{14}$ als Hauptproducte durch Zersetzung; endlich Aethylenhydrür C_4H_6 .

Diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{32}$ durch eine Reihe von Reactionen entstanden ist, wie etwa die Bildung eines Triäthlen (C_4H_4)₃, was verdoppelt zu $C_{12}H_{12}$ wird und welches sich successiv mit 2 Mol. Aethylen verbindet. So ist es auch zu erklären, dass bei meinen Versuchen die höheren Polymeren des Acetylen, wie Styrolen, $C_{16}H_8 = 4C_4H_2$, Naphtalinhydrür $C_{20}H_{10} = 5C_4H_2$ oder Anthracenhydrür, $C_{28}H_{14} = 7C_4H_2$ nicht gleich anfänglich entstehen, sondern erst durch successive Reactionen des Acetylen auf das anfänglich gebildete Benzol:



- 2) Polypropylenderivate geben analoge Resultate,
- 3) Polyamylen,
- 4) Tereben und Polymere.

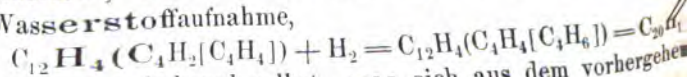
Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure führte mich dahin, das Terpenthinöl als Derivat eines condensirten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_8$ zu betrachten $C_{20}H_{16} = (C_{10}H_8)_2$, der wahrscheinlich mit dem von Gréville Williams bei der Destillation des Kautschuks erhaltenen Isopren identisch ist; denn es erzeugt dasselbe neben dem normalen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ gleichzeitig eine gewisse Menge von Amylenhydrür, $C_{20}H_{12}$.

Das Colophen, bei ungefähr 300° siedend, entspricht dem Radical $(C_{10}H_8)_3$. Diese Constitution ergibt sich aus der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, die entgegen der vorgefassten Meinung ist, welche aber dem Siedepunkte des Colophens und dem Aequivalent entspricht.

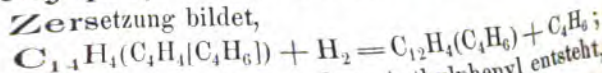
Der Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_8)_4$ siedet allein bei ungefähr 400° und ist das Hauptproduct der Einwirkung von Borfluorür auf Tereben.

Bei gemässigter Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf das Terpenthinöl bildet sich zuerst ein Hydrür $C_{20}H_{18}$, welches stabiler als das Terebenhydrür ist; durch fortdauernde Einwirkung erhält man Kohlenwasserstoffe aus

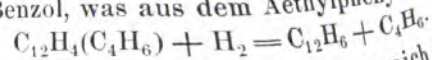
scheint; sie entsteht aus dem Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$,
Wasserstoffaufnahme,



2) Aethylphenyl selbst, was sich aus dem vorhergehenden
durch Zersetzung bildet,



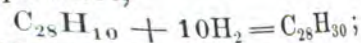
und etwas Benzol, was aus dem Aethylphenyl entsteht,



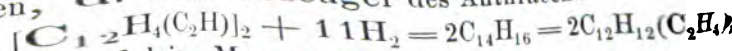
5) Alizarin, $C_{20}H_6O_6$. Ich begnüge mich hierbei anzu-
führen, dass die beiden hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe,
die durch eine vollständige Reduction erhalten werden, die
selben sind, wie bei dem Naphtalin, $C_{20}H_{22}$ und $C_{12}H_{14}$.

6) Anthracen, $C_{28}H_{12} = [C_{12}H_4(C_2H)]_2 = C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_2H])$

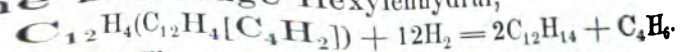
Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhält man Tetrade-
hydrür als Hauptproduct,



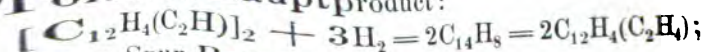
eine reichliche Menge Heptylenhydrür, entsprechend
Toluen, d. h. dem Erzeuger des Anthracen:



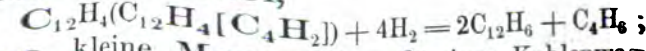
und eine kleine Menge Hexylenhydrür,



Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure bildet das Anthracen
theils Toluen als Hauptproduct:



theils eine Spur Benzol,

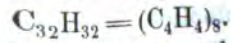


und eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes,
der über 260° siedet (Anthracenhydrür oder Ditolyl,

II. Polymere Kohlenwasserstoffe.

Ich habe die polymeren Derivate des Aethylen,
Amylen und des Tereben untersucht.

1) Polymere des Aethylen und Derivate (Weizen-
Kohlenwasserstoff, den ich hauptsächlich untersuchen
siedet bei ungefähr 280° und entspricht der Formel



Wird er mit Jodwasserstoffsäure behandelt,
den Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{34}$, die Kohlenwasserstoff

sation des Benzols entsteht*), und der einen schwärzlichen, festen, in fast allen Mitteln unlöslichen Körper darstellt etc. Erwärmt man ihn auf 275° mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure, so wird das Bitumen zum grössten Theil (70 p.C.) umgebildet; es entsteht hierbei Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$, und ein öliges, fast fester Kohlenwasserstoff, welcher durch rauchende Salpetersäure, durch rauchende Schwefelsäure, ebenso durch beider Gemisch und durch Brom in der Kälte nicht angegriffen wird. Es ist ein Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{36}H_{38}$ oder $C_{46}H_{50}$?). Es genügt jedoch, um eine vollständige Zersetzung zu erhalten, 100 Th. Jodwasserstoffsäure noch nicht, ein Drittel des Bitumen war ja in meinem Versuche unangegriffen geblieben, und es hatte sich dabei eine Spur Benzol regenerirt.

2) Ulin. Diese Verbindung aus 3 Elementen bestehend, stellte ich mir durch Kochen von Rohrzucker mit concentrirter Salzsäure dar. Es ist ein polymeres Derivat der Zuckerarten, in denen der Kohlenstoff ein Multiplum von 12 ist. Das Ulin wandelt sich beim Erhitzen mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe um. Das Hauptproduct siedet gegen 200° und entspricht der Formel $C_{24}H_{26}$; auch bildet sich in beträchtlichen Mengen ein öliges Kohlenwasserstoff aus derselben Classe, der sich nur bei Dunkelrothgluth verflüchtigt ($C_{48}H_{50}$?).

3) Holz. Die Verbindungen, welche das Holz darstellen, können als polymere Derivate der Zuckerarten angesehen werden. Und in der That liefert Holz beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure dieselben Producte wie das Ulin, nämlich sehr viel Didecylhydrür, $C_{24}H_{26}$; einen öligen, wenig flüchtigen Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{48}H_{50}$) und Hexylenhydrür $C_{12}H_{14}$.

4) Holzkohle. Zu den Versuchen wählte ich schwarze, bis in die Mitte verkohlte Stücken von Zeichnenkohle aus. Mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferte sie zum grössten Theil (70 p.C.) dieselben Producte wie das Holz, nämlich als Hauptproduct den Kohlenwasserstoff, $C_{24}H_{26}$; ferner einen öligen, fast festen Kohlenwasserstoff der Formenreihe und

*) Ann. d. Chim. et de Phys. 1866; 4. serie, t. 9, p. 459.

der Formenreihe, welche mit etwas Xylen, $C_{10}H_{10}$, oder analogen Kohlenwasserstoff gemengt sind.

Bei der Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf die complexen Kohlenwasserstoffe und ihren Polymeren wandelt sich also ein Theil derselben in einen saturirten Kohlenwasserstoff von derselben Verdichtung um, der Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe aus dem Steinöl zeigt; gleichzeitig zersetzt sich aber ein anderer Theil durch Wasserstoffabgabe und Bildung von saturirten Kohlenwasserstoffen, deren Kohlenstoffgehalt ein vielfacher von dem des primitiven Erzeugers der polymeren Kohlenwasserstoffe ist.

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge von Jodwasserstoffsäure erhält man zuerst Hydrure, welche viel stabiler als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe sind.

Bei weiter gehender Einwirkung erhält man Zersetzungen ähnlich denen, welche bei vollständiger Sättigung mit Wasserstoff stattfinden. Das Studium dieser Reactionen zeigt, dass der complexe Kohlenwasserstoff sich im entgegengesetzten Sinne durch successive Combinationen bildet. Es muss jedoch ein wesentlicher Unterschied gemacht werden. Im Allgemeinen sind die Kohlenwasserstoffe, welche durch Substitution des H_2 durch C_2H_4 entstanden sind, d. h. die wahren Homologen, die einzigen, welche der Zersetzung durch Wasserstoffabgabe absolut widerstehen, während complicirte Kohlenwasserstoffe wie Phenyl, Styrolen, Naphtalin, die Polyäthylene etc., welche durch Substitution des Äthylenhydrurs (H_2 durch C_4H_6), des Äthylen, Benzol oder analoge Kohlenwasserstoffe entstanden sind, eine theilweise Zersetzung zeigen in dem Momente, wo sie sich mit Wasserstoff sättigen.

V. Theil.

Kohlenähnliche Substanzen.

Die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure streckt sich selbst bis auf die kohlenähnlichen Substanzen, indem durch ihre Einwirkung saturirte Kohlenwasserstoffe entstehen.

1) Bitumen. Mit diesem Namen habe ich den letzten pyrogenen Kohlenwasserstoff bezeichnet, der durch Con-

tersäure löst. Es entsteht eine braune Verbindung, die sich aber nicht in reinem Zustande darstellen lässt. Dagegen verwandelt Jodwasserstoffsäure den genannten Körper in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe $C_{2n}H_{2n+2}$, analog mit denen, welche das Holz liefert *). Aus Mangel an Material konnte ich jedoch die einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht untersuchen. Dieser Versuch liefert das erste Beispiel der Bildung eines Kohlenwasserstoffs aus Kohlenstoff auf nassem Wege unter 275 Grad.

Der Verf. deutet am Schlusse der Abhandlung an, dass wohl die Bildung des Steinöls aus organischen Ueberresten durch analoge Vorgänge in den Tiefen der Erde zu erklären sei und weist auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen für die theoretische Chemie hin. In folgender Tafel sind seine Synthesen systematisch zusammengestellt.

Freier Kohlenstoff und Wasserstoff bilden Acetylen, C_2H_2 .

Acetylen und Wasserstoff bilden successiv Aethylen, C_2H_4 , und Aethylenhydrür, C_2H_6 .

Freies Acetylen giebt durch Condensation Benzol, C_6H_6 .

Freies Benzol und nascirender Wasserstoff geben Hexylenhydrür, C_6H_{14} .

Freies Acetylen und Benzol bilden Styrolen, $C_{10}H_8$.

Freies Styrolen und nascirender Wasserstoff bilden Octylenhydrür, $C_{10}H_{18}$.

Freies Acetylen und Styrolen bilden Naphtalinhydrür, $C_{10}H_{10}$, und Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Freies Naphtalin und nascirender Wasserstoff geben Decylenhydrür, $C_{12}H_{22}$.

Freies Benzol und Styrolen liefern Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Freies Anthracen und nascirender Wasserstoff geben Tetradeccylen, $C_{18}H_{30}$ u. s. w.

*) Ich glaube, dass sich die Graphitsäure von Brodie ähnlich verhalten wird.

endlich etwas Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$. Ungefähr ein
der Kohle widerstand der Einwirkung unter Bildung
wasserstoffreicher, dem Bitumen ähnlichen Productes.

5) Steinkohle. Diese verhält sich wie das Ulin
die Holzkohle. Mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure lieferte
60 p.C. verschiedene Kohlenwasserstoffe der Formenreihe
(nebst einer kleinen Menge von Benzol), deren Gemenge von 70°
bis zur Rothgluth destillirt. Ein Drittel ungefähr der Stein-
kohle blieb unverändert, hatte jedoch die Eigenschaften des
Bitumen *).

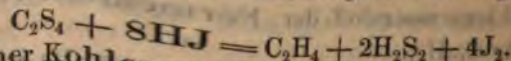
Es repräsentiren demnach die Holzkohle und Steinkohle,
ungeachtet ihrer Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff, als poly-
mere Derivate der Principien, welche die Pflanzenfaser con-
stituiren, in der That polymere Derivate der Zuckerarten.

Trotz des Zwischenraums, welcher diese Derivate
ihren Erzeugern trennt, können sie doch noch mit Wasser
gesättigt und wieder in den Zustand der Kohlenwasser-
stoffe der Formenreihe zurückgeführt werden. Bei diesem Vers-
werden Holzkohle und Steinkohle in Steinöl übergeführt.

Dennoch bin ich überzeugt, dass eine stärkere Glühung
der Kohlen diese Umwandlung schwieriger macht, indem sich
die kohligten Massen mehr und mehr dem reinen Kohlenstoff
nähern.

Und in der That bleibt Holzkohle, der man den Was-
serstoff durch Ueberleiten von Chlor in der Rothgluth gänzlich
entzogen hat, vollständig unangegriffen von Jodwasserstoff-
säure.

Ebenso widersteht natürlicher ungereinigter Graphit
und Kohlenoxyd. Dagegen wird trockner Schwefelkohlenstoff
bei Rothglühhitze durch das Reagens in Sumpfgas über-
geführt



6) Reiner Kohlenstoff. Es ist mir endlich gelun-
nassem Wege den Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffe über-
führen. Ich habe nämlich beobachtet, dass reiner Koh-
den man durch Behandlung von Spindelbaumkohle mit C
in der Weissglühhitze erhält, sich bei 80° langsam in Sa-

*) Die zu den Versuchen angewendete Steinkohle gab 4-5
Theer. Die Kohlenwasserstoffe der Formenreihe entstehen dem-
nur aus der kohligten Masse.

vom Alkohol befreit, bis beim Abkühlen der Destillationsrückstände keine feste Substanz mehr abgeschieden wurde. Die aus Destillationsrückständen beim Erkalten abgeschiedene feste Substanz verliert mit der Concentration der alkoholischen Flüssigkeit gradatim ihre krystallinische Beschaffenheit und weissgelbe Farbe, und wird amorph, fettähnlich und dunkelbraunroth gefärbt. Aus diesen vereinigten Massen wurde durch wiederholte Behandlung mit reinem Alkohol an Cerin gewonnen 1,62—1,75 p.C. vom angewandten Korkgewicht (Chevreul hatte 1,8—2,5 p.C. erhalten, Mitscherlich 1,15 p.C.). Ausser dieser Menge Cerin wurden daraus gewonnen in reinem Zustande 2,5 p.C. einer gelblichen nicht krystallinischen Fettsubstanz, welche schon Chevreul beobachtet und zu circa 13 p.C. erhalten haben wollte. (Das Vorhandensein dieser Substanz hat Döpping völlig übersehen und wahrscheinlich die Analyse seines Cerins mit einem Gemenge beider Substanzen ausgeführt.) Die wiederum tief roth gefärbten alkoholischen Mutterlaugen der beiden eben genannten Stoffe wurden mit der zuerst gewonnenen vereinigt im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und der Rückstand nach und nach so oft mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe kaum noch gefärbt erschien. Diese wässerigen Lösungen liessen sich nicht gut filtriren, sie wurden daher nur decantirt. Aus den erkalteten wässerigen Lösungen setzte sich nach längerem Stehenlassen ein dunkelbraunrother Niederschlag ab, derselbe betrug circa 0,5 p.C. Als hierauf die wässerige Lösung bis auf die Hälfte eingedampft wurde, schied sich beim Erkalten ein etwas heller brauner Niederschlag, ebenfalls circa 0,5 p.C. betragend, aus. Da sich beim Eindampfen der tief dunkelrothen Flüssigkeit nichts abschied, wurde sie vollends im Wasserbade zur Trockne eingedampft und längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Die Menge der schwarzen stengligbröckeligen, beim Zerreiben ein röthliches Pulver gebenden, etwas hygroskopischen Substanz betrug 2,5 p.C.

Der im Wasser unlösliche Theil der im Wasserbade eingedampften ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen hatte fast das Ansehen ursprünglicher Korksubstanz, war in kochendem Alkohol sehr leicht bis auf einen ganz geringen

XVIII.

Zur Kenntniss der Korksubstanz.

M. Siewert hat in der Zeitschrift für die Gesam Naturwissenschaften 1867, Aug. eine Arbeit über die K bildung veröffentlicht, die wir im Folgenden auszugsweise mit Uebergehung des historischen Theiles mittheilen.

Zur Untersuchung wurden theils bessere Korke, theils grosse Rindenstücke benutzt. Dieselben wurden nach dem Trocknen möglichst fein geraspelt und je 100 Grm. in grossen Glaskolben auf dem Wasserbade mit 4 Liter Alkohol von 95° Tr. einige Zeit gekocht, die Lösung kochend colirt und der Rückstand mittelst einer starken Schraubenpresse ausgepresst, worauf die Extraction mit weiteren 4 Liter Spiritus wiederholt wurde. Eine dritte Extraction, welche mehrmals un nommen wurde, hinterliess beim Abdestilliren und Verdau des angewandten Alkohols nur noch ganz geringe Me Rückstand. Das alkoholische Extract betrug stets 10 p.C. de angewandten Korkmenge. Die ersten alkoholischen Lösungen waren dunkelroth, die zweiten hellgelb gefärbt. Selbst absoluter Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin zogen aus dem schon 2 Mal mit Alkohol (95° Tr.) behandelten Korkfeilicht nicht mehr als Spuren aus, am meisten wurde bei Anwendung von Chloroform erhalten; der feste Rückstand betrug aber nur 0,1 p.C. Ich begnügte mich daher bei den späteren Extractionen frischer Korkmengen stets mit einer 2maligen Behandlung mit siedendem Alkohol. Um für die weitere Untersuchung des alkoholischen Extractes genügendes Material gewinnen, wurden circa 12 Pfd. geraspelter Kork in angereicherter Weise nach und nach extrahirt. Schon beim Erkalten der ersten Alkoholextrakte scheidet sich eine kleine Menge des von Chevreul Cerin genannten Körpers aus, die sich in dem Maasse vermehrt, als der Alkohol abdestillirt wird, indem er aus dem erkalteten Destillationsrückstande auskrystallisirt. Nachdem diese beim Erkalten abgeschiedenen Massen durch Filtration getrennt waren, wurden die im dunkler roth werdenden Lösungen so weit durch Destilla

Die Analyse gab im Mittel von 8 Analysen:

		Ber. $C_{17}H_{26}O$
C	82,30	82,25
H	11,39	11,29
O	6,31	6,46

Da die Bezeichnung Cerin bis jetzt für zwei völlig verschieden zusammengesetzte Körper benutzt worden ist, so schlage ich vor, diese Bezeichnung für die krystallisirte Substanz des Korkes fallen zu lassen und sie für den im Alkohol löslichen Theil des Bienenwaxes beizubehalten. Für die weisse krystallisirte Korksubstanz möchte ich, da sie ihrer Zusammensetzung nach als ein homologes Glied der Phenylreihe zu betrachten sein dürfte, den Namen *Phenylalkohol* (von *φένος*, Kork) vorschlagen.

II. Für die nicht krystallisirbare Verbindung, welche der Acrylsäurereihe anzugehören scheint, schlage ich den Namen *Dekacrylsäure* vor. Diese Verbindung reagirt in alkoholischer Lösung entschieden sauer, löst sich in circa 1200 Th. kaltem und 52 Th. heissem Alkohol, ist im frisch abgeschiedenen Zustande mit kaltem Alkohol gewaschen, in Alkohol mehrmals und unter Zusatz von Knochenkohle kochend gelöst und filtrirt, vollkommen weiss, trocknet aber zu einer gelbbraunen, pulverisirbaren Masse zusammen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 86° C. Sie ist sowohl in wässriger, als auch alkoholischer Kalihydratlösung beim Kochen mit gelber Farbe, wenn auch sehr schwer löslich, beim Erkalten scheidet sich ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Auswaschen unter der Luftpumpe zu einem braunen Pulver zusammentrocknet.

Analyse im Mittel aus 6 Versuchen:

		Ber. $C_{10}H_{16}O_2$
C	70,11	70,59
H	10,89	10,59
O	19,00	18,82

III. Nicht krystallisirte fettähnliche Substanz, für welche ich den Namen *Eulysin* vorschlage, löst sich in circa 10 Theilen kaltem Alkohol und schmilzt bei 150° C unter theilweiser Zersetzung, den eigenthümlichen Geruch schwelender Korksubstanz verbreitend, und färbt sich dabei tief braun.

Rückstand löslich, und schied sich beim Erkalten als artige röthlich gefärbte Masse aus, der grösste Theil aber gelöst und wurde durch Abdampfen des Alkohols dem Wasserbade gewonnen. Die Gesamtmenge betrug 2,25 p.C. Da diese Substanz nicht durch wiederholtes Auswaschen in Alkohol und Abkühlen der heissen Lösung gereinigt werden konnte, versuchte ich, um sie besonders von dem noch enthaltenen Gerbstoff zu befreien, mit Kalihydrat zu behandeln. Da aber die dunkelrothe alkalische Flüssigkeit sich von dem ungelösten Körper nicht durch Filtration scheiden liess, wurde sie durch sehr oft Decantiren von derselben befreit, zuletzt mit schwach Essigsäure haltigem Wasser behandelt und schliesslich auf dem Filter mit reinem Wasser gewaschen. Diese Substanz ist schwach gelblichweiss gekörnelt; wird sie in wenig kochendem Alkohol gelöst, scheidet sie sich flockig gallertartig aus und durchzieht Filterpapier beim Trocknen vollkommen wie geschmolzenes Fett, wodurch sie sich völlig von den beiden zuerst erhaltenen, schon von Chevreul entdeckten Stoffen unterscheidet.

Die 10 p.C. des Alkoholauszuges scheiden sich als

I.	Krystallisirtes Cerin	1,75
II.	Nicht krystallisirbare fette Säure	2,50
III.	Nicht krystallisirbare fettähnliche Substanz	2,25
IV.	In Wasser lösliche Gerbsäure	2,50
V.	Aus der Gerbsäure-Lösung beim Erkalten abgeschiedene Substanz	1,00
		10,00

I. *Cerin*. Diese Substanz ist in reinem Zustande kommen weiss, bildet mikroskopisch kleine Krystalle, sich indifferent gegen Säuren und Basen und übt in seiner Lösung keinen Einfluss auf Lakmuspapier aus. Der Schmelzpunkt des Cerins liegt über 100° C. Zur Lösung darf es circa 500 Theile siedenden absoluten Alkohols bedürfen, es löst es sich in circa 5000 Theilen. Seiner Löslichkeit wegen ist es leicht von den andern im Alkoholextract enthaltenen Stoffen zu trennen. Nach Zusammensetzung scheint es als ein Homologes des nylalkohols zu bezeichnen zu sein.

unterscheidet, dass sie in Alkohol leicht löslich, während das Dylysin in Alkohol unlöslich ist. Ich lege ihr daher im Gegensatz zum Dylysin den Namen Enlysin (leicht löslich) bei.

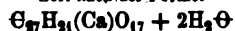
Mittel der gefundenen Zahlen $C_{28}H_{30}O_3$

⊖	77,08	77,42
H	10,04	9,67
⊕	12,88	12,91

IV. In Wasser lösliche rothe Gerbsäure. Der fast stets bei meinen Bestimmungen 2,5 p.C. ausmachende in Wasser lösliche Theil des ursprünglichen Alkoholextractes der Korksubstanz wurde von Chevreul für ein Gemenge von Gerbsäure und Gallussäure gehalten. Wird die rothbraune Lösung aus der durch Abkühlenlassen der heissen Flüssigkeit und gelindes Eindampfen das zimmtbraune Pulver V. abgeschieden ist, unter der Luftpumpe eingedampft, so erhält man eine glänzend schwarze, stengelig bröckelnde Masse, welche beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver liefert, welche hygroskopisch ist und sich in Wasser vollkommen wieder löst. Die Lösung fällt Leimlösung schmutzig gelb, Brechweinstein schmutzig weiss. Chlornatrium giebt einen rothbraunen flockigen Niederschlag, der dem Eisenoxydhydrat ähnlich sieht. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte auf Zusatz von Ammoniak reducirt, Fehling'sche Lösung beim Kochen jedoch nur unvollkommen. Kalihydrat und Ammoniak färben die verdünnte gelbe Lösung beim Schütteln sehr bald tief roth. Barytwasser giebt einen rehfarbenen bis nelkenbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist. Die erwähnte Lösung hat einen nicht unangenehmen Korkgeruch. Die Analysen ergaben, dass die von mir ursprünglich für die freie Säure gehaltene Substanz das saure Kalksalz sei. Selbst bei der Ausfällung der Lösung mit essigsaurem Kupfer, war es nicht möglich den Kalkgehalt völlig zu entfernen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben im Mittel aus 6 Verbrennungen:

Ber. nach der Formel



⊖	48,35	48,14
H	3,87	3,71
Ca	2,54	2,97
⊕	45,24	45,18

Zusammensetzung im Mittel aus 5 Analysen:

	Mittel	Ber. $C_{25}H_{40}O_3$	$C_{24}H_{38}O_3$
C	77,08	77,29	77,01
H	10,04	10,31	10,16
O	12,88	12,40	12,83

Die Resultate der Analysen dieser Fettsubstanz ^{n₁ 10} sich denen, welche Döpping für sein krystallisirtes Cerin (Phellylalkohol) angegeben hat,

C 75,63

H 10,55

O 13,82

für das er demgemäss die Formel $C_{25}H_{40}O_3$ aufgestellt hat. Da nun sowohl aus den älteren Analysen von Boussingault als aus meinen neuen hervorgeht, dass dem Phellylalkohol nicht die von Döpping aus der oben angeführten Analyse hergeleitete Formel zukommt, sondern die Formel $C_{24}H_{38}O_3$, so muss angenommen werden, dass Döpping entweder eine Gemenge von Phellylalkohol und Dekacrylsäure oder eine fettähnliche Substanz unter Händen gehabt hat. Ob für die Substanz die Formel $C_{25}H_{40}O_3$, oder $C_{24}H_{38}O_3$, oder gar die des Dyslysins $C_{24}H_{38}O_3$ passt, wage ich noch nicht zu entscheiden, da es mir bei den geringen Mengen Substanz, die sich durch die wiederholten Reinigungsoperationen immer noch verrieth, noch nicht möglich war, weitere Untersuchungen anzustellen, z. B. ob beim Behandeln mit Salpetersäure Cerinsäure entsteht. Da diese letztere nach meinen Untersuchungen Formel $C_{23}H_{42}O_6$ entsprechend zusammengesetzt ist, liegt die Möglichkeit vor, dass unter Aufnahme von Wasser- und Sauerstoff und gleichzeitigem Austritt von Kohlensäure die Cerinsäure entstehen könnte. Da aber diese neue Fettsäure im Gegensatz zu der grossen Menge aus Kork bei Behandlung mit Salpetersäure entstehender Cerinsäure in viel zu geringer Maassstabe im Alkoholextract enthalten ist, und wie ich später nachweisen werde, aus einem Thierfett, sogen. Suberins entsteht, diese fettige Substanz sich auch als Kalihydrat und Essigsäure indifferent verhält, so möchte ich diesen Körper vorläufig die Formel des Dyslysins, $C_{24}H_{38}O_3$, als die passendste annehmen, von welchem sie sich nur

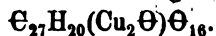
Wäre die Zusammensetzung dieses Niederschlages analog dem sauren Kalksalze gewesen, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Cu}\Theta_{17}$, so hätte die Formel erfordert:

Θ	50,00
H	3,32
Cu	4,89
Θ	41,88

Da der Niederschlag überhaupt nur gering gewesen war, trotzdem circa 10 Grm. der rohen Gerbsäure zur Lösung verwandt worden waren, so wendete ich meine Aufmerksamkeit dem in grösster Menge erhaltenen Niederschlag b zu.

Kupfersalz b

entsprach fast genau der Berechnung nach der Formel



	I.	II.	Ber.
Θ	47,44	47,36	47,69
H	2,68	2,69	2,94
Θ	37,97	37,19	37,68
$\text{Cu}_2\Theta$	12,91	12,76	11,69

Kupfersalz c

aus der Mutterlauge von b nach Zusatz von KO_2HO bis zur alkalischen Reaction und Ansäuerung mit Essigsäure erhalten, war trotz längeren Waschens kein reines Kupferoxydsalz, sondern ein Gemenge eines Kupferoxyd- und Kalisalzes. Die Analysen, obgleich fast völlig übereinstimmend, lassen durchaus keinen Zusammenhang mit einem gerbsauren Salze erkennen.

	I.	II.
Θ	40,47	40,39
H	2,05	2,05
Cu	15,22	15,60
K	4,11	3,82
Θ	38,15	38,14

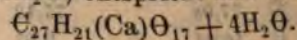
Diese Zahlen führen zur Formel



Θ	40,47
H	2,18
Cu	15,44
K	3,87
Θ	38,04

vielleicht ursprünglich ein Gemenge von gerbsaurem Kupferoxyd und gallussaurem Kupferoxyd-Kali, welches sich

Da die nur unter der Luftpumpe getrocknete bei 100° C. getrocknet circa 5 p.C. Gewichtsverlust hatte, so besteht die ursprüngliche Substanz aus saurem saurem Kalk plus $4H_2O$, entspricht also der Formel

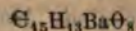


Das aus dem sauren Kalksalz durch Fällung mit wasser dargestellte Salz entsprach aber keineswegs in seiner Zusammensetzung einem Barytsalze der Gerbsäure.

Die Analyse gab:

	I.	II.	III.
C	46,49	46,84	46,29
H	3,40	3,31	3,45
Ba	17,25	17,52	17,88
O	32,86	32,33	32,38

Diese Zahlen führen zu der Formel:



C 46,22

H 3,33

Ba 17,58

O 32,87

Es wäre somit durch die Fällung mit Barythydrat in der Kälte schon eine Veränderung der Gerbsäure erfolgt. Ebenso räthselhafte Resultate wurden bei der Analyse anderer Kupfersalze erhalten, welche in der Weise dargestellt worden waren, dass ich das Salz a) einfach aus der Lösung des sauren gerbsauren Kalksalzes mit überschüssigem saurem Kupferoxyd fällte. Die davon abfiltrirte Mutterlauge wurde mit nicht überschüssigem Kalihydrat versetzt und den Niederschlag b). Die von diesem Salze abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalihydrat alkalisch und dann wieder mit saurem sauer gemacht, gab das Salz c). Alle 3 Niederschläge wurden ausgewaschen und erst im Vacuum, sodann bei getrocknet analysirt.

Die Analyse gab:

Kupfersalz a.

	I.	II.
C	52,34	52,85
H	3,16	3,08
Cu	3,27	3,97
O	41,23	40,10

Wäre die Zusammensetzung dieses Niederschlages analog n sauren Kalksalze gewesen, $C_{27}H_{21}CuO_{17}$, so hätte die Formel erfordert:

O	50,00
H	3,32
Cu	4,89
O	41,88

Da der Niederschlag überhaupt nur gering gewesen war, nachdem circa 10 Grm. der rohen Gerbsäure zur Lösung verwendet worden waren, so wendete ich meine Aufmerksamkeit in grösster Menge erhaltenen Niederschlag b zu.

Kupfersalz b

entspricht fast genau der Berechnung nach der Formel



	I.	II.	Ber.
O	47,44	47,36	47,69
H	2,68	2,69	2,94
O	37,97	37,19	37,68
Cu_2O	12,91	12,76	11,69

Kupfersalz c

aus der Mutterlauge von b nach Zusatz von KO,HO bis zur alkalischen Reaction und Ansäuerung mit Essigsäure erhalten, was trotz längeren Waschens kein reines Kupferoxydsalz, sondern ein Gemenge eines Kupferoxyd- und Kalisalzes. Die Analysen, obgleich fast völlig übereinstimmend, lassen durchaus keinen Zusammenhang mit einem gerbsauren Salze erkennen.

	I.	II.
O	40,47	40,39
H	2,05	2,05
Cu	15,22	15,60
K	4,11	3,82
O	38,15	38,14

Diese Zahlen führen zur Formel



O	40,47
H	2,18
Cu	15,44
K	3,87
O	38,04

vielleicht ursprünglich ein Gemenge von gerbsaurem Kupferoxyd und gallussaurem Kupferoxyd-Kali, welches sich

während des Auswaschens und Trocknens theilwei
dirt hatte.

V. Aus der wässerigen Lösung des Alkoholextracts
kalt ausgeschiedenes zimtfarbenes Pulver.

Da die Niederschläge je nach der Schnelligkeit
Abscheidung mehr oder weniger intensiv gefärbt waren,
glaubte ich anfangs, dass dieselben verschiedene Substanzen
wären, die Analysen ergaben jedoch, dass sie einander völlig
gleich waren. Ihre Farbe war im allgemeinen der der
verisirten Zimmtrinde identisch. Sie sind in kochendem
Wasser sehr schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten
sehr schnell als amorphes Pulver ab, reagiren sauer und
in Alkalien mit tief rother Farbe löslich. Trotz mehrerer
Auflösens und Abscheidenlassens durch Erkalten der
bereiteten Lösungen war die Substanz nicht ganz
und zwar bestand die Asche theils aus Eisenoxyd, theils
Kalk. Die Analysen der verschiedenen Niederschläge
schiedener Darstellungen führten zur Formel $C_{12}H_{10}O_6$,
diese Verbindung sauer reagirt, möchte ich für dieselbe
Namen *Corticinsäure* vorschlagen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,51	56,88	56,78	56,57	56,41
H	4,11	3,92	3,89	4,23	3,93
O	37,84	38,71	39,04	37,98	38,52
Asche	0,54	0,49	0,29	1,22	1,14

Für die aschenfreie Substanz $C_{12}H_{10}O_6$ würden

Zahlen

C	57,60
H	4,00
O	38,40

berechnen.

Da ich mit der Untersuchung des sogenannten
noch beschäftigt bin, behalte ich mir weitere Mittheilungen
über diesen keineswegs einfach zusammengesetzten Körper

XIX.

Notizen.

1) Thalliumchlorür-Eisenchlorid.

Wenn man nach Wöhler frisch gefälltes Thalliumchlorür eine mit viel überschüssiger rauchender Salzsäure versetzte Eisenchloridlösung einträgt, so bildet sich ein zinnoberrother Niederschlag, $3\text{TlCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3$, der sich in heisser concentrirter Salzsäure löst und daraus in kleinen rothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung ist trocken luftbeständig, mit Wasser zerfällt sie sogleich in Chlorthallium und Eisenchlorid. Am zweckmässigsten trocknet man sie nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure unter einer Glocke neben Salkhydrat und schliesslich durch Erwärmen in trockenem Kohlensäuregas. (Ann. Chem. u. Pharm. 144, 250.)

2) Ueber Bichlorsulfobenzid.

Da diese Verbindung sich weder direct durch Chlor (dies. Journ. 102, 27) noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfobenzid erhalten liess, versuchte R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 28) sie durch Schwefelsäure aus Monochlorbenzol darzustellen und diese Methode führte zum Ziel. Es wurde bei $135-140^\circ$ siedendes Chlorbenzol (durch PCl_5 theils aus Sulfobenzid, theils aus Phenol bereitet) in einem abgekühlten Kolben mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gesetzt und die erstarrte Masse mit Wasser behandelt. Dabei zerfiel sie in Chlorsulfobenzolsäure und Bichlorsulfobenzid. Letzteres aus heissem Alkohol krystallisirt bildet lange biegsame seideglänzende farblose Nadeln von $140-141^\circ$ Schmelzpunkt, nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether löslich. Vorsichtig erhitzt unzersetzt sublimirbar, sonst verkohlend. Zusammen-



Mit Schwefelsäure bis 140° erwärmt, geht das Bichlorsulfobenzid in Chlorbenzolschwefelsäure über,

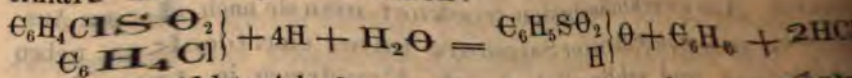
$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$$

mit Salpeter-Schwefelsäure in ein bei 178° schmelzendes Nitroproduct.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass Gericke'sches Nitroproduct (dies. Journ. 70, 424) nicht Bichlorsulfobenzid sein kann.

Mit Natriumamalgam zerlegt sich die weingeistige Lösung des Bichlorsulfobenzids in Sulfobenzolsäure, Benzol und eine harzartige Substanz, die zwar durch Aether gereinigt und aus Alkohol in blumenkohlartigen weichen Krystallmassen erhalten, aber nicht genau analysirt werden konnte.

Die Zersetzung mit Ausschluss der letzteren Substanz erklärt sich folgendermassen:



Es bildete sich aber neben dem sulfobenzolsauren Natrium noch ein anderes Natronsalz, dessen Anwesenheit die krystalline Krystallform des ersteren maskirte. Die Säure selbst wurde bei Zusatz von Salzsäure als süsslich riechendes gelbliches Oel abgeschieden, welches mit Zink und Schwefelsäure in Phenylsulphydrat überging.

Im Beginn der Wirkung verwandelt das Natriumamalgam das Bichlorsulfobenzid zuerst in sulfochlorbenzolsaures Natrium, dessen atlasglänzende Blättchen, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2 \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, erst später in sulfobenzolsaures Salz übergehen.

Sulfobenzid wird weder durch Zink und Schwefelsäure noch durch Salzsäure und chlorsaures Kali angegriffen, sondern durch übermangansaures Kali in saurer Lösung.

Den von Deville (dies. Journ. 25, 339) dargestellten

krystallinischen Körper $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right\}$ konnte der Vf. aus

Toluol nicht erhalten und vermuthet daher, dass der französische Chemiker ein mit Benzol verunreinigtes Toluol in seinen Händen hatte.

XX.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium
zu Königsberg.XVII. Ueber einige arsensaure Salze und eine neue
Bestimmungsmethode des Wismuths.

Von

H. Salkowski.

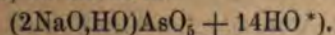
Die grosse Aehnlichkeit der Phosphorsäure und ihrer Salze mit denen der Arsensäure einerseits, die mancherlei Verschiedenheiten beider andererseits, veranlassten mich, trotz der zahlreichen Arbeiten, die über die Arsensäure vorliegen, zu neuen Experimenten, welche insonderheit die Kenntniss der ein- und zweibasischen Salze zum Ziel hatte. Die Resultate, welche ich über einige den Maddrell'schen ähnliche arsensaure Salze gewonnen habe, behalte ich einer späteren Mittheilung vor. Hier mögen zunächst eine Reihe Beobachtungen folgen, welche eine Anzahl der zum Theil schon bekannten mehrbasischen arsensauren Salze betreffen.

A. Salze der Alkalien.

Bei diesen will ich nur eine Bemerkung in Betreff des Wassergehalts zweier Natronsalze, sowie der Darstellung der Ammoniaksalze machen.

I. Arsensaures Natron.

Es giebt bekanntlich mehrere Natronsalze der Arsensäure, namentlich eins mit 1, zwei mit 2 und eins mit 3 At. Natron; dasjenige unter diesen, welches, bei leichter Darstellungsweise, am beständigsten ist und mir daher auch zur Darstellung der meisten weiter unten zu beschreibenden Verbindungen diente, ist das Salz



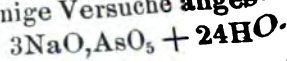
So wenigstens wird in der Mehrzahl der Hand- und Lehrbücher der Gehalt an Krystallwasser angegeben, obgleich

*) Ich werde mich durchweg der in der unorganischen Chemie ja noch gebräuchlicheren älteren Atomgewichte bedienen.

meines Wissens diese Annahme, nach welcher der Glühverlust 43,27 p.C. betragen muss, ausser den älteren Bestimmungen von Clark*), welche zwischen 43,19 und 45,58 p.C. schwanken, nur eine einzige Angabe von Schiff**) zu Grunde liegt, der gelegentlich einen Glühverlust von 43,3 p.C. fand. Desshalb sei es mir gestattet, die Zahlen, die ich erhielt, hier anzuführen. Ich erhielt:

- 1) von 0,7355 Grm. Subst. 0,3215 Glühverlust = 43,72 p.C.
- 2) von 1,1810 Grm. Subst. 0,5160 Glühverlust = 43,69 p.C.
- 3) von 0,7270 Grm. Subst. 0,3160 Glühverlust = 43,46 p.C.
- 4) von 0,9860 Grm. Subst. 0,4290 Glühverlust = 43,51 p.C.
- 5) von 0,8210 Grm. Subst. 0,3560 Glühverlust = 43,36 p.C.
- 6) von 1,1685 Grm. beim Trocknen im Sandbade (von 300°) 0,5070 Verlust = 43,39 p.C., beim Glühen kein weiterer Verlust ein.

Allerdings sind alle erhaltenen Zahlen etwas grösser als die berechneten; bei den beiden ersten Bestimmungen ergab sich diess daraus, dass ich unzerriebenes Salz in kleinen Stallen anwandte, die wohl noch etwas Feuchtigkeit einschliessen konnten. Das Mittel aus den 4 letzten Bestimmungen ist = 43,43 p.C., was wohl hinreichend genau mit der rechneten Zahl übereinstimmt, andererseits aber zu weit von 16 At. Krystallwasser entsprechenden Zahl (46,36) abweicht, wie sie u. A. Mitscherlich nimmt) abweicht, um noch Zweifel übrig zu lassen. Das zweite Natronsalz, über Wasserzergelich ich einige Versuche angestellt habe, ist das



Ich wurde dazu veranlasst durch eine sonders Angabe von Graham***), wonach das Salz beim Glühen nur 49,75 p.C., dann beim Glühen mit Arsensäure, 0,47 p.C. Wasser verlieren soll. Graham erhielt 50,22 p.C., während die obige Formel 50,94 p.C. Verlust erfordert. Ich erhielt:

Schwgg. Jahrb. 57, 441.

Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, 94.

Pogg. Ann. 32, 38.

- 1) von 0,9385 Grm. Substanz $0,4715 = 50,24$ p.C. Glühverlust;
- 2) von 1,0230 Grm. beim Glühen für sich $0,5175 = 50,59$ p.C., dann beim Glühen mit AsO_3 noch $0,0015 = 0,15$ p.C. Verlust;
- 3) von 1,1280 Grm. beim Glühen für sich $0,5705 = 50,58$ p.C., dann beim Glühen mit $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$ noch $0,0020 = 0,17$ p.C. Glühverlust.

Man wird zunächst bemerken, dass in allen Fällen schon beim Glühen für sich der Gewichtsverlust über 50 p.C. betrug; die nachträgliche Gewichtsabnahme ist zu unbedeutend, um besonders berücksichtigt zu werden. Noch weniger kann ich die Angabe Graham's bestätigen, dass der geglühte Rückstand an der Luft oder beim Glühen mit kohlensaurem Ammon an Stelle der 0,47 p.C. Wasser 1,055 p.C. Kohlensäure aufnimmt. Ich erhielt:

- 4) von 1,2420 Grm. Substanz beim Glühen für sich $0,6205 = 49,96$ p.C. Glühverlust.

Beim Stehen an der Luft während 13 Stunden nahm das Gewicht durch Wasseraufnahme schnell zu, ging aber beim Glühen auf seine alte Grösse zurück; nun mit gelöstem kohlen-sauren Ammon befeuchtet, getrocknet, und nochmals geglüht, verlor der Rückstand, statt zuzunehmen, sogar noch 0,0020 Grm. an Gewicht, es war also keine Kohlensäure aufgenommen worden.

II. Arsensaures Ammoniak.

Bei der Darstellung der Ammoniaksalze der Arsensäure erhält man mitunter nicht dasjenige, welches man haben will; deshalb will ich die Erfahrungen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, hier anführen. — Mitscherlich schreibt vor*), zur Darstellung des sogenannten neutralen Salzes $(2\text{NH}_4\text{O}, \text{HO})\text{AsO}_3$ concentrirte wässrige Arsensäure mit Ammoniak zu versetzen, bis ein Niederschlag entsteht, diesen durch Erwärmen zu lösen und dann die Lösung sich selbst zu überlassen; er sagt jedoch, bisweilen erhalte man beim Erkalten Krystalle des dreibasischen Salzes. Ich kann das

*) Ann. de Chim. et de Phys. 19, 350 ff.

bestätigen; man erhält das dreibasische Salz aber nur in dem Falle, wenn man sehr concentrirte Arsensäure anwendet^{*)}. Dann erhitzt sich nämlich die Mischung beim Zusatz von Ammoniak so bedeutend, dass sie weit mehr von dem entstehenden dreibasischen Salze (denn das ist der erwähnte Niederschlag) auflöst, als sie in der Kälte aufgelöst erhalten kann. Aus demselben Grunde ist auch Erwärmen überhaupt nicht zu empfehlen, sondern man wendet am besten nicht concentrirte Arsensäurelösung an und wartet unter widertem Umrühren ab, bis sich der durch den Ammoniakzusatz entstehende krystallinische Niederschlag von selbst in der Kälte löst. Geschieht diess leicht, so fährt man mit dem Zusatz von Ammoniak fort; geschieht es nur noch langsam oder nicht ganz vollständig, so überlässt man die nun schwach alkalisch reagirende Lösung sich selbst. Man erhält dann nach einigen Tagen Krystalle des Salzes $(2\text{NH}_4\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3)$. Von Zeit zu Zeit muss man aber etwas Ammoniak ^{zusetzen} weil sich sonst wegen der beständigen Verdampfung desselben neben den Krystallen des neutralen Salzes auch solche des sauren bilden. Diess erwähnt auch schon Mitscherlich. Ein Gemisch beider Salze erhielt ich auch aus Lösungen, die durch Eindampfen in gelinder Wärme concentrirt waren, und ihre Reaction auf Pflanzenfarben leicht zu unterscheiden. Berzelius (Lehrbuch, 3. Aufl.) auch von ihnen beim Erhitzen Ammoniak.

B. Salze der alkalischen Erden.

So zahlreiche Untersuchungen wir über die Verbindungen der Arsensäure mit den alkalischen Erden besitzen, so reich sind auch die widersprechenden Angaben, welche im

bischen System anzugehören schienen, mit den Formen $a : b : \infty$, $\infty a : b : \infty$, $\infty a : b : m$ oder nach der Naumann'schen Bezeichnung: ∞P , $\infty \bar{P}$, $m \bar{P}$.

Eine genauere Bestimmung vereitelte die überaus schnelle Witterung.

dieselben, sogar von demselben Forscher, gemacht sind. Es würde zu weit führen, hier schon alle diese Angaben von Berzelius, Mitscherlich, Wach, Graham, Field, Kotschoubey u. v. A. zusammenzustellen, dagegen sei es mir gestattet, einige Umstände hervorzuheben, in welchen nach meiner Ansicht die Widersprüche der vorhandenen Angaben sowohl unter sich, als mit meinen Resultaten wenigstens theilweise ihren Grund finden. Die meisten unlöslichen Salze der Arsensäure (die sauren interessiren uns hier vorläufig nicht) werden durch sogenannte doppelte Zersetzung dargestellt; das quantitative Verhältniss der dabei auf einander wirkenden Lösungen der Metallsalze und der löslichen Arseniate ist einer von den erwähnten Umständen und, wie ich sogleich zeigen will, einer von den wichtigsten. Die sogenannten neutralen arsensauren Alkalien $2RO, AsO_5$ reagiren in Lösung bekanntlich stark alkalisch; nun ist es bekannt und namentlich von Mitscherlich (der darin freilich, wie wir weiter unten sehen werden, zu weit ging) hervorgehoben, dass dieselben aus Lösungen neutraler Metallsalze oft nicht die entsprechenden Verbindungen $2RO, AsO_5$, sondern basischere Salze fällen, es muss dadurch freie Säure in die Flüssigkeit kommen. Führt man nun, nachdem bereits sämtliches Metallsalz in Arseniat verwandelt ist, mit dem Zusatz des Alkalisalzes fort, so wirkt dieses neutralisirend auf die freie Säure*), wodurch natürlich nicht nur die *Reaction* der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit, sondern auch ihre *Lösungsfähigkeit* gegen denselben, möglichenfalls sogar seine Zusammensetzung, geändert wird. Am leichtesten lässt sich diess am arsensauren Silberoxyd zeigen. Versetzt man eine neutrale Lösung von AgO, NO_3 mit einem nur geringen Ueberschuss von $2NaO, AsO_5$, so reagirt das Filtrat sauer und enthält Silber; die Menge dieses aufgelöst erhaltenen Silbers wechselt aber sehr und verschwindet vollständig, wenn man bei der Fällung so viel des Natronsalzes zusetzt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Versetzt man eine Lösung von

*) Mitscherlich hat diess direct nachgewiesen (a. a. O.). Er fand, dass zweibasisch arsensaures Natron so viel Schwefelsäure neutralisirt, als von $\frac{1}{3}$ der Basis des Salzes gesättigt werden würde.

Chlorcalcium nach und nach mit einer Lösung von neutralem arsensauren Natron, so kommt man leicht an einen Punkt, wo im Filtrat durch wenig Natronsalz nicht, wohl aber durch einen starken Zusatz davon noch ein Niederschlag entsteht; die Erscheinung bleibt dieselbe, wenn man auch schon soviel Natronsalz zugesetzt hat, als nach der Formel zur Ausfällung von $2\text{CaO}, \text{AsO}_5$ erforderlich ist; das alkalisch reagirende $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$ wirkt dann also als Fällungsmittel für die in der freien Säure aufgelöst erhaltene Verbindung. Ich will übrigens bemerken, dass diess nicht der einzige Grund der erwähnten Erscheinung ist, denn sie tritt auch, wiewohl weit weniger ausgeprägt, beim Baryt ein, bei dem das Filtrat von der Fällung neutral reagirt; sie mag hier dadurch verursacht werden, dass überhaupt die Fällung anfangs viel schneller erfolgt, als später, wo sich schon der grösste Theil der Salze umgesetzt hat, so dass zwar eine grosse Menge Fällungsmittel sogleich noch eine Trübung giebt, nicht aber eine kleine. Indessen kann diess eben so gut zu einer Täuschung Anlass geben und man wird überhaupt leicht einsehen, welchen Einfluss der in Rede stehende Umstand ganz allgemein auf die Darstellung der unlöslichen arsensauren Salze hat; denn da man den Ueberschuss eines Fällungsmittels danach zu beurtheilen pflegt, ob im Filtrate durch einen weiteren Zusatz noch ein Niederschlag entsteht oder nicht, so kann es leicht kommen, dass man schon einen Ueberschuss angewendet zu haben glaubt, wenn es noch an Fällungsmittel fehlt und umgekehrt. Dass diess häufig der Fall gewesen, ist in der That nicht unwahrscheinlich. Ich hielt es desshalb für nöthig, die zur Ausfällung nöthige Quantität zu berechnen und abzuwägen und es bezeichnet daher, mit Ausnahme weniger Fälle, bei denen ich es ausdrücklich bemerken werde, in diesem Abschnitt der Ausdruck „Ueberschuss“ einen wirklichen, durch Wägung ermittelten Ueberschuss.

Ein zweiter Umstand, der in Betracht zu ziehen ist, ist die Zersetzbarkeit vieler arsensaurer Verbindungen durch Wasser, namentlich in der Siedhitze, so dass man oft Producte von etwas verschiedener Zusammensetzung erhält, je nachdem man mit heissem oder kaltem Wasser und längere oder kür-

zere Zeit auswäscht. Um daher später immer wieder dasselbe Salz darstellen zu können, habe ich, wo nichts Besonderes bemerkt ist, das Auswaschen stets mit kaltem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlor-Reaction im Waschwasser fortgesetzt, falls ich nämlich Chloride zur Darstellung verwandte. Dagegen zeigte sich die Arsensäure-Reaction gegen Silberlösung in der Regel noch ganz zuletzt, beruhte aber, da das Waschwasser in der Regel neutral reagirte und auch noch Spuren der Basen enthielt, mehr auf einer Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser, als auf der zersetzenden Wirkung desselben, die sogar Debray *) für den phosphorsauren und arsensauren Kalk ganz in Abrede stellt.

Endlich findet man leider, namentlich in älteren Arbeiten, die zu den Fällungen angewandten arsensauren Salze nicht gehörig bezeichnet, sondern nur kurzweg als arsensaures Kali u. s. w. Auch dadurch können Widersprüche hervorgerufen werden, wenn sie auch oft nur scheinbare sein mögen.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass diese Betrachtungen auch auf die phosphorsauren Salze auszudehnen sind, ich habe mich indess vorläufig auf die arsensauren beschränken müssen.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe, will ich noch einige Bemerkungen über die Analyse derselben vorausschicken.

Was die älteren Analysen betrifft, so sind sie wenigstens nicht in derjenigen Anzahl vorhanden oder wenigstens veröffentlicht, welche zur Begründung der aufgestellten Behauptungen und Formeln wünschenswerth erscheint. So hat z. B. Mitscherlich, so viel sich aus seiner bereits mehrfach citirten Abhandlung ersuchen lässt, nur aus der sauren Reaction des Filtrats geschlossen, dass aus Lösungen von CaO , ZnO , AgO , HgO und mehrerer anderer Oxyde (?) durch neutrale Arseniate 3 basische Salze gefällt werden, ein Schluss, der, wie wir theils schon wissen, theils weiter unten sehen werden, in solchem Umfange nicht gerechtfertigt ist und in der That etwas vorschnell erscheinen muss, wenn wir bedenken, wie

*) Compt. rend. t. 52, 44; dies. Journ. 88, 428.

wenig Säure dazu gehört, die Farbe des Lakmus zu verändern. Diese Quantität und somit auch die Quantität des entstandenen 3basischen Salzes kann so gering sein, dass sie in der Analyse gar nicht bemerkbar wird.

In der Abhandlung von Kotschoubey*), welche die Beschreibung einer grossen Anzahl von Salzen enthält, fehlen leider die Analysen gänzlich so dass man über die Zuverlässigkeit der aufgestellten Formeln vollständig im Unklaren bleibt. Diess ist um so mehr zu bedauern, als Kotschoubey zur Bestimmung der Arsensäure eine eigene Methode anwendet, von der er auch nur versichert, dass sie die angewandte Menge Arsensäure stets bis auf 6—7 Tausendstel wiedergebe.

In vielen Fällen findet man die Arsensäure nur aus dem Verlust bestimmt. Hat man so schon über die Menge derselben keine volle Gewissheit, so liegt doch der bei weitem grössere Nachtheil dieses Verfahrens darin, dass es kleine Gehalte an Natron, Chlor u. s. w., die sich, wie wir sehen werden, sehr häufig finden und auf die man gewöhnlich erst bei der Berechnung der Analyse aufmerksam wird, übersehen lässt.

Von den Methoden zur Abscheidung und Bestimmung der Arsensäure kommen für den vorliegenden Fall etwa folgende in Betracht:

1) Die Abscheidung durch Schwefelwasserstoff. Sie hat die bekannten Uebelstände, ist aber in manchen Fällen nicht zu umgehen. Da die vollständige Fällung auch in der Wärme nur durch abwechselndes längeres Einleiten und Stehenlassen erfolgt, wobei die Luft Gelegenheit hat, einzuwirken, so ist es unzulässig, den Niederschlag als AsS_3 in Rechnung zu bringen, man muss in ihm vielmehr entweder den Schwefel oder das Arsen (als arsensaure Ammon-Magnesia) bestimmen; diess macht die Methode umständlich und, falls man das Arsen bestimmt, auch um nichts genauer als die directe Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia. Wollte man, um schneller zum Ziele zu gelangen, die Arsensäure durch schweflige Säure oder durch schwefligsaures Alkali reduciren, dann durch

*) Bullet. de l'Acad. des sc. de S. Pétersb. 8, 9, 10; dies. Jour. 49, 182.

Schwefelwasserstoff fällen und den Niederschlag als AsS_3 berechnen, so würde man einen Fehler machen, denn so leicht die Hauptmenge der Arsensäure durch die genannten Mittel reducirt wird, so schwierig der letzte Antheil. Bloss zur Abkürzung der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist das Verfahren natürlich anwendbar.

2) Die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Die Nachtheile dieser Methode hat schon H. Rose beleuchtet *). Indessen ist die Zersetzung, entgegengesetzt dem Verhalten der entsprechenden phosphorsauren Salze, vollständig.

3) Die Ausfällung der Erden als Sulfate, resp. unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrat bestimmt man nach dem Verdampfen des Alkohols die Arsensäure, ebenso wie bei der vorigen Methode, als arsensaure Ammon-Magnesia. Um über die Zuverlässigkeit dieser Methode selbst ein Urtheil zu gewinnen, habe ich einige Proben mit frisch sublimirter und dann durch Salpetersäure oxydirter arseniger Säure gemacht. Ich erhielt in 3 Versuchen statt 100 angewandter Arsensäure mit der von Fresenius **) vorgeschlagenen Correction 100,10, 99,00 und 99,29 ohne dieselbe, resp. 99,65, 98,73 und 98,92; diese Zahlen stimmen mit den von H. Rose ***) und Field †) veröffentlichten gut überein.

4) Die Methode von Berthier hat mir nie befriedigende Resultate gegeben; es ist mir auch in der That unerklärlich, wie man beim Verbrennen des Filters eine Reduction des daran hängenden arsensauren Eisenoxyds vermeiden soll.

5) Die Methode von H. Rose (durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure) habe ich nicht benutzt; die Bestimmung der Arsensäure ist auf diesem Wege etwas weitläufig

*) Handb. d. analyt. Chem.

**) Quantitative Analyse. Ich habe die Correction insofern auch auf die Waschlösungen ausgedehnt, als ich dieselben als halbgesättigte Lösung betrachtete; ich glaubte der Wahrheit so näher zu kommen, als wenn ich sie ganz vernachlässigte.

***) Pogg. Ann. 76, 536.

†) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 11, 15; im Auszuge dies. Journ. 79, 16.

und, will man nur die Basen bestimmen, so führt die folgende Methode schneller zum Ziele.

6) Das Glühen mit Chlorammonium. Es ist merkwürdig, dass sich die alkalischen Erden nach ihrem Verhalten hierbei in dieselbe Reihe bringen lassen, welche sie nach ihrem übrigen Verhalten und ihrem Atomgewichte bilden: die Strontianerde steht auch hier in der Mitte. Denn während die Baryterde bei inniger Mischung meistens schon durch einmaliges Glühen mit NH_4Cl zersetzt werden, werden es die Strontiansalze gewöhnlich erst bei etwa fünfmaligem Glühen, die Kalksalze aber gar nicht vollständig. Ich wenigstens fand bei letzteren den Rückstand, auch wenn er ein constantes Gewicht zeigte (was nach sechsmaliger Wiederholung des Verfahrens einzutreten pflegte), stets in Wasser theilweise unlöslich, alkalisch reagirend und arsenhaltig; daher kann ich es auch nur als Zufall betrachten, wenn der Rückstand mitunter das richtige Gewicht zeigte. Dagegen giebt H. Rose an*), bei fünfmaligem Glühen einen von Arsensäure freien Rückstand erhalten zu haben, dessen Gewicht nur etwas grösser als das berechnete war. Die arsensaure Magnesia bezeichnet er dagegen als unzersetztbar.

7) Ueber die Methode von Kotschoubey (a. a. O.) kann ich kein vollständiges Urtheil abgeben, da ich sie nicht eingehend geprüft habe, auch ist mir keine Kritik derselben bekannt. Da diese Methode vielleicht weniger bekannt ist, will ich sie kurz mittheilen. Man löst die Verbindung in Essigsäure, entweder direct oder indem man erst in Salzsäure Ammoniak in geringem Ueberschuss und dann Essigsäure setzt. Hierzu fügt man eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd oder ein Gemisch von gleichen Volumen essigsauren Natron und Eisenammoniak-Alaun, bis die Flüssigkeit durch eine ziegelrothe Farbe den Ueberschuss des Eisensalzes anzeigt. Unter diesen Umständen hat der Niederschlag nach Kotschoubey die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. Man wäscht ihn aus, löst in wenig HCl , reducirt durch Zink (wobei ein Theil des Arsens als Arsenwasserstoff entweicht) und er-

mittelt dann die Quantität des Eisenoxyduls durch Titriren durch übermangansaures oder chlorsaures Kali; aus ihr lässt sich dann nach obiger Formel die Arsensäure leicht berechnen. — Ich bemerke hierzu nur, dass es mir leicht war, in dem eisenhaltigen Filtrat Arsensäure nachzuweisen und zwar indem einfach nach Ausfällung des Eisens durch Schwefelammonium zum Filtrat Magnesiamixtur gesetzt wurde; denn es ist bekannt und auch von Kraut *) angegeben, dass Schwefelammonium nicht sogleich auf Arsensäure einwirkt. Ich wandte dabei die genannte Eisensalzmischung in verschiedenen Concentrationsgraden an, da Kotschoubey darüber nichts vorschreibt. Da die Methode sonach wenigstens keine grössere Genauigkeit zu besitzen schien, als die durch Fällung mit Magnesiumsalz, so nahm ich von ihrer weiteren Prüfung Abstand. Wie übrigens Kotschoubey vermittelt derselben eine vollständige Analyse in einer Stunde ausführen will, ist nicht recht verständlich, da das Auswaschen des Niederschlags allein weit über eine Stunde in Anspruch zu nehmen pflegt.

8) Die massanalytische Methode von Kessler habe ich nicht angewandt.

Was endlich die Wasserbestimmung betrifft, so führt sie zwar bei den krystallinischen Niederschlägen gewöhnlich zu einer einfachen Formel, bei den amorphen aber häufig nicht. Ich habe daher bei allen Analysen die übrigen Bestandtheile in Procenten der geglühten Verbindung angegeben, mit Ausnahme natürlich derjenigen Analysen, zu denen direct ungeglühte Niederschläge verwendet wurden.

Ich gehe nun zur Einzelbeschreibung der von mir dargestellten Verbindungen über.

I. Arsensaurer Baryt.

Die Barytsalze bieten der Analyse (ich habe dazu ausschliesslich die Methoden 3) und 6) benutzt) die geringsten Schwierigkeiten, und aus diesem Grunde sind vielleicht auch die Angaben über dieselben am wenigsten von einander abweichend. Zunächst stimmen alle Angaben darin überein, dass aus Lösungen von Chlorbaryum durch das zweibasische he

*) Otto, anorg. Chem. 8, 1112.

Natronsalz $2\text{BaO}, \text{AsO}_5$ gefällt wird, allein schon über den Wassergehalt sind die Angaben verschieden. Berzelius (Lehrbuch) und Mitscherlich (Lehrbuch) geben ihn im Ganzen zu 4 At., Kotschoubey und Setterberg*) zu 3 At. an. Meine Analysen bestätigen die letztere Angabe. Von einer zersetzenden Wirkung des Wassers spricht nur Berzelius, weder irgend ein Anderer, noch auch ich habe etwas davon finden können; das Waschwasser reagirt vielmehr bis zuletzt völlig neutral und die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht stets genau der Berechnung, er enthält also kein dreibasisches Salz.

Versetzt man eine Lösung von Chlorbaryum mit $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$, so löst sich der durch die ersten Tropfen entstehende Niederschlag beim Umschwenken wieder auf (ebenso beim umgekehrten Verfahren, das Barytsalz ist also in beiden Fällungsmitteln etwas löslich); bei stärkern Zusatz entsteht ein bleibender krystallinischer Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt; man kommt bald an einen Punkt, wo auf weiteren Zusatz erst nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht, auch bevor noch eine zur völligen Fällung ausreichende Menge Natronsalz zugesetzt ist. Ich setzte daher gleich einen Ueberschuss davon hinzu und filtrirte ab. Der Niederschlag, welchen ich a nennen will, liess sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen; das Waschwasser reagirte neutral, enthielt bis zuletzt Spuren von BaO und AsO_5 , nur ganz geringe von NaO .

Die Analyse ergab:

- 1) 0,3465 Grm. geglähte Substanz gaben 0,2690 BaCl = 0,1979 BaO = 57,12 p.C.
- 2) 1,0735 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0640 = 5,96 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0970 = 9,04 p.C.

Der geglähte Rückstand gab 0,8475 BaO, SO_3 = 0,5568 BaO = 56,99 p.C. und 0,6805 a. A. M. **) = 0,4119 AsO_5 = 42,18 p.C.

*) Dies. Journ. 40, 247.

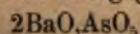
**) Ich erlaube mir diese Abkürzung für die bei 105° getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia ($2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}$) $\text{AsO}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Zu den folgenden Analysen diente eine Fällung aus Chlorbaryum durch einen scheinbaren Ueberschuss von $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$:

- 3) 0,2895 Grm. geglähte Substanz gaben 0,2265 BaCl = 0,1666 BaO = 57,57 p.C.
 4) 0,3230 Grm., gegläht, gaben 0,2495 BaCl = 0,1836 BaO = 56,84 p.C.
 5) 0,7595 Grm., bei 100° , verloren bei 120° 0,0455 = 5,99 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0715 = 9,41 p.C.

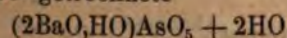
Der geglähte Rückstand gab $0,5940 \text{ BaO}, \text{SO}_3 = 0,3922 \text{ BaO} = 57,01 \text{ p.C.}$ und $0,4870 \text{ a. A. M.} = 0,2948 \text{ AsO}_5 = 42,84 \text{ p.C.}$

Hieraus ergibt sich für das geglähte Salz die Formel



	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.	4.	5.
2BaO	76,6	57,12	57,12	56,99	57,57	56,84	57,01
AsO ₅	115	42,98	—	42,18	—	—	42,84
		100,00		99,17			99,85

und für das bei 100° getrocknete



won es 2HO bei 120° verliert. Danach beträgt der

		Ber.	2.	5.
Verlust	bei 120°	6,10	5,96	5,99
	beim Glühen	9,15	9,04	9,41

Filtrat und Waschwässer vom Niederschlag a geben, mit Ammoniak versetzt, allemal einen wenn auch geringen Niederschlag, während Mitscherlich das Gegentheil behauptet. Diese Erscheinung ist auch vollkommen erklärlich, da der arsenisaure Baryt sowohl in den Fällungsmitteln, als in reinem Wasser löslicher ist, als in Ammoniak. Ich theile die Analyse dieses Niederschlags weiter unten mit.

Verfährt man bei der Fällung umgekehrt, fügt man also einen Ueberschuss von Chlorbaryum zu einer Lösung von $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$, so erhält man dasselbe Salz, nur in grösseren schuppigen Krystallen, welche ihm ein silberglänzendes Ansehen geben und das Auswaschen noch erleichtern. Das Filtrat reagirte ganz schwach sauer, die Waschwässer neutral: beide wurden durch Ammoniak getrübt. Zur Wasserbestimmung verwandte ich den Niederschlag, den ich b nennen will, über Schwefelsäure getrocknet, denn im Luftbade verliert er

zwar nicht bei 100°, aber schon bei der geringsten Temperaturzunahme an Gewicht.

- 1) 1,4620 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° 0,0815 = 5,58 p.C. und beim Glühen im Ganzen 0,1335 = 9,13 p.C.

- 2) 0,9505 Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0310 = 3,26 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8000 BaO, SO₃ = 0,5253 BaO = 57,13 p.C. und 0,6485 a. A. M. = 0,3925 AsO₃ = 42,69 p.C.

- 3) 0,3560 Grm., geglüht, gaben 0,2755 BaCl = 0,2027 BaO = 56,94 p.C.

Wir haben also dieselbe Zusammensetzung wie bei a

	Ber.	2.	3.
2BaO	57,12	57,13	56,94
AsO ₃	42,88	42,69	—
	100,00	99,82	

	Ber.	Get. 1.
Wasserverlust		
bei 130°	6,10	5,58
beim Glühen	9,15	9,13

Glühverlust der bei 130° getrockneten Substanz
(2BaO,HO)AsO₃

Ber.	2.
3,25	3,26

Hierdurch wird die Angabe von Berzelius widerlegt, dass bei dieser Fällungsweise ein Gemisch von neutralem und basischem Arseniat resultirt. Das von Kotschoubey beschriebene Salz war auf diesem Wege erhalten, sogar aus heisser Lösung, so dass also auch dieser Umstand ohne Einfluss auf die Zusammensetzung zu sein scheint. Dasselbe giebt Setterberg an.

Dasselbe Salz erhielten auch Berzelius*) und Mitscherlich durch Fällung eines Barytsalzes mit einer durch Arsensäure genau neutralisirten Lösung von 2NaO,AsO₃, Mitscherlich ferner durch Fällung mit neutralem Ammoniak und Kotschoubey durch Eintröpfeln einer Arsensäurelösung in essigsauren Baryt.

Digerirt man das beschriebene Salz noch feucht mit starkem Ammoniak, so geht sogleich eine Einwirkung vor sich, die man daran erkennt, dass die ganze Masse eine bedeutend grössere Consistenz erlangt. Ein solches Gemisch wurde 18 Stunden sich selbst überlassen und dann der Niederschlag bis zum Verschwinden der Ammoniakreaction ausgewaschen; die gewöhnlichen Reactionen (auf BaO und AsO₅) zeigten sich bis zuletzt.

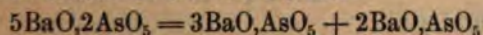
Der getrocknete Niederschlag enthielt weder Ammoniak, noch Chlor, noch Kohlensäure und ergab bei der Analyse:

1) 0,3480 Grm., geglüht, gaben 0,2915 BaCl = 0,2145 BaO = 61,64 p.C.

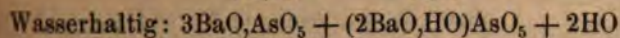
2) 1,0420 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0250 = 2,40 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0450 = 4,32 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,9350 BaO,SO₃ = 0,6140 BaO = 61,58 p.C. und 0,6190 a. A. M. = 0,3747 AsO₅ = 37,58 p.C.

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Ber.	1.	2.
5BaO	62,48	61,64	61,58
2AsO ₅	37,52	—	37,58
	100,00		99,16



	Ber.	3.
Verlust { bei 130° (2HO) . .	2,91	2,40
{ beim Glühen (3HO)	4,22	4,32

Berzelius macht in seinem Lehrbuch eine mit Obigem übereinstimmende Angabe (er nennt das Salz ohne ersichtlichen Grund überbasisch), dagegen existirt von ihm (a. a. O.) eine ältere Analyse eines auf gleiche Art dargestellten Salzes, welche zu der Formel 3BaO,AsO₅ führt. Es ist daher möglich, dass je nach der Menge des Ammoniaks und der Dauer seiner Einwirkung das Product ein verschiedenes ist, und wir werden daher vielleicht richtiger obiges Salz als ein Gemisch betrachten, worauf auch die Analyse zu deuten scheint.

Wir haben oben gesehen, dass in den Filtraten und Waschwässern der Niederschläge a und b durch Ammoniak

ein geringer Niederschlag entsteht. Da von a zwei verschiedene Fällungen dargestellt wurden, so wurden im Ganzen 3 Niederschläge durch Ammoniak erhalten, die wir mit c, d und e bezeichnen wollen. Sie wurden anfangs mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und waren frei von $\text{NH}_4\text{O}, \text{Cl}, \text{CO}_2$. Alle wurden in so geringer Menge erhalten, dass nur eine Wasser- und eine Barytbestimmung gemacht werden konnte; dieselbe gab folgende Resultate:

c) 0,1985 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen $0,0075 = 3,80$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,1690 \text{ BaCl} = 0,1244 \text{ BaO} = 65,10$ p.C.

d) 0,2920 Grm., bei 100° , verloren bei 130° nichts, beim Glühen $0,0100 = 3,44$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,2610 \text{ BaCl} = 0,1921 \text{ BaO} = 68,59$ p.C.

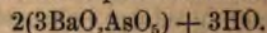
e) 0,2465 Grm., bei 100° , verloren bei 130° nichts, beim Glühen $0,0105 = 4,26$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,2125 \text{ BaCl} = 0,1564 \text{ BaO} = 66,27$ p.C.

Der geglühte Niederschlag hatte also die Zusammensetzung

	$3\text{BaO}, \text{AsO}_5$			
	Ber.	c.	d.	e.
3BaO	66,65	65,10	68,59	66,27
AsO_5	33,35	—	—	—
	100,00			

Der Wassergehalt entspricht etwa der Formel:



Hiernach ber.	c.	d.	e.
3,77 p.C.	3,80	3,44	4,26

Auffallend ist, dass diese Verbindungen von ihrem Wassergehalt bei 130° noch nichts abgeben; leider habe ich es versäumt, zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Wasser ausgetrieben wird, aber ich habe bei ganz ähnlichen, theils sogleich, theils weiter unten zu beschreibenden dreibasischen Verbindungen beobachtet, dass es selbst bei 240° noch grösstentheils zurückgehalten wird.

Die Frage, was entstehe, wenn man die Lösung des neu-

tralen Barytsalzes in einer Säure mit Ammoniak übersättigt, hat eine sehr verschiedene Beantwortung erfahren. Kotschoubey giebt an, dass in diesem Falle das dreibasische Salz falle; bei Anwesenheit von viel Ammoniaksalzen jedoch gehe Ammoniak in den Niederschlag ein, so dass es die von Baumann angegebene Zusammensetzung $(2\text{BaO}, \text{NH}_4\text{O})\text{AsO}_5 + \text{HO}$ erhalte. Nach Otto's Angabe (Lehrbuch) enthält das von Baumann dargestellte Salz nur 1 At. Krystallwasser. Worauf diese Differenz beruht, kann ich nicht entscheiden, da mir die Abhandlung von Baumann (Archiv d. Pharm.) nicht zugänglich ist. Nach Mitscherlich erhält man bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einem Gemisch von sauren Arseniaten mit Chlorbaryum (was wohl auf dasselbe hinauskommt, wie die in Rede stehende Reaction) gewöhnlich ein Gemisch von neutralem und basischem Salz. — Nach Field bildet sich $3\text{BaO}, \text{AsO}_5$ beim Zusatz von Chlorbaryum zu einer überschüssigen Lösung von Arsensäure in Ammoniak. Er giebt ferner an, dass der Niederschlag beim Auswaschen etwas Kohlensäure anziehe, bei 100° fast völlig wasserfrei sei und unter 150° die letzten Spuren Wasser verliere. Er fand ihn löslich in 1818 Theilen kaltem Wasser, 519 Theilen einer fünfprocentigen Salmiaklösung und in 33300 Theilen eines Gemisches von 9 Wasser und 1 Ammoniak von 0,880 spec. Gew. und empfiehlt ihn daher zur Bestimmung der Arsensäure in gewissen Fällen, namentlich zur Trennung von Schwefelsäure, jedoch nur, wenn nicht zuviel Chlorammonium zugegen ist.

Dass die in Rede stehende Verbindung in der That unlöslicher ist, als die arsensaure Ammon-Magnesia, kann man leicht sehen, wenn man BaCl zu dem von dieser ablaufenden Waschwasser setzt: es entsteht eine Trübung, die beim Ansäuern verschwindet. Dagegen enthält die Verbindung noch bei 150° Wasser und ausserdem eine sehr üble Beigabe, nämlich Chlor, wie folgende Versuche beweisen.

f) 1,9920 Grm. geglühter neutraler arsensaurer Baryt wurden in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der anfangs gelatinöse, bald dicht werdende Niederschlag auf einem gewogenen Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen.

Bei 100° getrocknet wog er 1,7480 Grm. = 87,75 p.C. des angewandten Salzes, während man der Rechnung nach hierbei nur 85,71 Theile $3\text{BaO}, \text{AsO}_5$ von 100 Theilen $2\text{BaO}, \text{AsO}_5$ erhalten soll. Die erhaltene Verbindung enthielt weder Ammoniak, noch Kohlensäure, dagegen Chlor.

Bei der Analyse wurde erhalten:

0,8165 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0250 = 3,06 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8015 BaO, SO_3 = 0,5352 BaO = 67,62 p.C. und 0,4025 a. A. M. = 0,2436 AsO_5 = 30,78 p.C.

Die Formel $3\text{BaO}, \text{AsO}_5$ verlangt:

	Ber.	Gef.
3BaO	66,65	67,62
AsO_5	33,35	30,78
	100,00	98,40

Also nur annähernd von dieser Zusammensetzung.

Bringen wir den gefundenen Wassergehalt von den erhaltenen 0,7480 Grm. in Abzug, so bleiben 1,6945 wasserfreie Verbindung = 85,07 p.C. des angewandten Salzes, also erhalten jetzt eine der Berechnung (85,71) ziemlich entsprechende Quantität.

g) 2,3180 Grm. $2\text{BaO}, \text{AsO}_5$ wurden ebenso behandelt nur vor der Fällung durch Ammoniak eine grosse Menge Chlorammonium zugesetzt; das Auswaschen dauerte hier natürlich viel länger, auch wurde das Filtrat durch Schwefelsäure viel stärker getrübt, als das von f). Erhalten wurden 1,9225 Grm. (bei 100°) = 82,94 p.C. des angewandten Salzes. Der Niederschlag g) enthielt Chlor und Spuren von Ammoniak.

Die Analyse ergab:

1) 0,7125 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0120 = 1,68 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,7025 BaO, SO_3 = 0,4613 BaO = 65,85 p.C. und 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 30,76 p.C.

2) 0,5430 Grm. verloren bei 130° nichts, bei 240° 0,0015 = 0,28 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0100 = 1,87 p.C.

Der geglühte Rückstand gab nach dem Auflösen in Salzsäure
 $0,0650 \text{ AgCl} = 0,0161 \text{ Cl} = 3,07 \text{ p.C.}$

Legt man diesen Chlorgehalt der Rechnung zu Grunde,
 so erhält man als Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung

	Aeq.	Ber.		1.	2.
Cl	35,5	3,12			3,07
Ba	68,6	6,03	= 6,73 BaO	67,28	65,85
9BaO	76,6	60,55			
3AsO ₅	115	30,30			
		100,00		30,76	

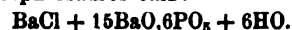
Die Analyse deutet darauf hin, dass das Gemisch sogar
 etwas basisches Salz (vielleicht als das Baumann'sche) enthielt.

Betrachtet man das Fehlende in der Analyse von f) ebenfalls als Chlor, so erhält man die Zusammensetzung:

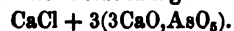
	Ber.	Gef.
6AsO ₅	31,61	30,78
18BaO	63,62	67,13
Ba	3,14	
Cl	1,63	
	100,00	67,62

Aus einer sauren Lösung von arsensaurem Baryt wird also durch Ammoniak im wesentlichen 3BaO,AsO₅ gefällt; der Niederschlag enthält aber um so mehr BaCl, je mehr Chlorammonium zugegen war, und ist bei 240° noch nicht wasserfrei. — Schliesslich bemerke ich noch, dass das dreibasische Salz von Graham dargestellt ist durch Fällung von viel Chlorbaryum mit 3NaO,AsO₅ (beim umgekehrten Verfahren enthielt der Niederschlag Natron) und von Laugier**) durch Fällung von Arsensäure mit überschüssigem Barytwasser.

*) Ludwig (Ann. d. Chem. u. Pharm. 68, 254) erhielt auf dieselbe Art ein ähnliches phosphorsaures Salz:



Debray erhielt (a. a. O.) durch Einwirkung von CaCl auf (2CaO,HO)AsO₅ bei 250° die Verbindung:



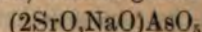
Auch erinnere ich an die Zusammensetzung des Pyromorphits PbCl + 3(3PbO,PO₅) und Mimetesits PbCl + 3(3PbO,AsO₅).

**) Ann. de Chim. et de Phys. 85, 26.

II. Arsensaurer Strontian.

Ueber die Strontiansalze der Arsensäure findet man in den ausführlicheren Lehrbüchern nur die Angabe, dass sie sich wie die entsprechenden Barytsalze verhalten. Kotschubajew scheint der einzige zu sein, der sie einer genaueren Untersuchung unterzogen hat. Auch er fand ihr Verhalten im Allgemeinen dem der Barytsalze entsprechend, nur giebt er an, dass das neutrale Salz (welches er durch Fällung einer Lösung von neutralem arsensauren Natron mit Chlorstrontium erhielt) 3 At. Krystallwasser enthalte $[(2\text{SrO}, \text{HO})\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}]$, dass es durch heisses Wasser zersetzt werde, wodurch ein saures Salz, häufig auch ein Gemisch $5\text{SrO}, 2\text{AsO}_3$ entsteht, und dass man es daher nicht damit auswaschen dürfe. Er fand er es in einem Ueberschuss des Natronarseniat leicht löslich, als das Barytsalz und erhielt beim Kochen dieser Lösung einen Niederschlag, in dem er ein Doppelsalz vermuthet, der sich aber beim Erkalten sogleich wieder auflöst.

Meine Resultate widersprechen nun diesen Angaben in jeder Beziehung. Ich erhielt durch Wechselzersetzung von Chlorstrontium und neutralem arsensauren Natron niemals ein reines Strontiansalz, sondern stets natronhaltige Verbindungen, und zwar Verbindungen, welche genau der Formel



entsprachen. Beim Kochen der Filtrate erhielt ich Niederschläge, die sich beim Erkalten nicht wieder auflösten, auch nicht theilweise, lösten und diese gerade waren reine Strontiansalze von der Formel $2\text{SrO}, \text{AsO}_3$, keine Doppelsalze.

Die zersetzende Wirkung des heissen Wassers fand ich gering. Das Nähere wird sich aus dem Folgenden ergeben. Zur Analyse wandte ich auch nur dieselben beiden Methoden an, wie beim Baryt.

a) Eine Lösung von Chlorstrontium wurde mit einem Ueberschuss *) von neutralem Natronsalz versetzt. Der durch die ersten Tropfen entstehende Niederschlag löste sich beim Umrühren (ebenso beim umgekehrten Verfahren). Der Nieder-

*) D. h., wie oben, einer etwas grösseren Menge als zur Fällung von $2\text{SrO}, \text{AsO}_3$ nach der Gleichung $2\text{SrCl} + 2\text{NaO}, \text{AsO}_3 = 2\text{SrO}, \text{AsO}_3 + 2\text{NaCl}$ erforderlich ist.

schlag wurde in wenigen Augenblicken krystallinisch und setzte sich rasch ab. Das Filtrat reagirte nur schwach sauer, gab aber mit Ammoniak und mit Schwefelsäure starke Niederschläge. Beim Auswaschen zeigten sich die gewöhnlichen Reactionen. Auch NaO blieb, wenn auch schwach, bis zuletzt und wurde durch fortgesetztes Waschen nicht schwächer. Analysen:

- 1) 0,7070 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,0055 = 0,77 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0505 = 7,14 p.C. Der geglühte Rückstand gab 0,4825 SrO, SO_3 = 0,2721 SrO = 41,45 p.C. und 0,4935 a. A. M. = 0,2987 AsO_5 = 45,50 p.C.
- 2) 0,8070 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,0055 = 0,68 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0620 = 7,68 p.C. Der geglühte Rückstand gab 0,5480 SrO, SO_3 = 0,3091 SrO = 41,74 p.C. und 0,5650 a. A. M. = 0,3420 AsO_5 = 45,88 p.C.
- 3) 0,2780 Grm., geglüht, gaben beim Glühen mit NH_4Cl 0,2385 Chloride. Durch Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak Eindampfen des Filtrats und Glühen wurden erhalten 0,0670 NaCl = 0,0355 NaO = 12,77 p.C., es bleiben also 0,1715 SrCl = 0,1120 SrO = 40,29 p.C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel



	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.
2SrO	51,75	41,48	41,45	41,74	40,29
NaO	31	12,43	—	—	12,77
AsO ₅	115	46,09	45,50	45,88	—
		100,00			

Der Wassergehalt bei 100° entspricht ungefähr 2HO

Ber.	1.	2.
6,73 p.C.	7,14	7,68

Der Wasserverlust bei 130° ist sehr unbedeutend. Die Entstehung der Verbindung ergibt sich aus der Gleichung $2\text{SrCl} + (2\text{NaO}, \text{HO})\text{AsO}_5 = (2\text{SrO}, \text{NaO})\text{AsO}_5 + \text{NaCl} + \text{HCl}$.

b) Eine Lösung von neutralem arsensauren Natron wurde mit überschüssigem Chlorstrontium gefällt; Niederschlag und Filtrat zeigten dieselben Erscheinungen wie bei a). Die Analyse ergab folgende Resultate:

- 1) 1,0290 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0060 = 0,58 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,066,22 p.C.

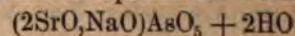
Der geglühte Rückstand gab 0,7115 $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 0,401$
= 41,59 p.C. und 0,7275 a. A. M. = 0,4403 As
45,63 p.C.

- 2) 0,7725 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,00
0,20 p.C. und beim Glühen im Ganzen 0,0495 = 6,4
Der geglühte Rückstand gab 0,5310 $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 0,299$
= 41,42 p.C. und 0,5525 a. A. M. = 0,3344 As
46,25 p.C.

Der Niederschlag b) hat also dieselbe Zusammensetzung

	Ber.	1.	2.
2SrO	41,48	41,59	41,42
NaO	12,43	—	—
AsO ₅	46,09	45,63	46,25
	100,00		

Der Wassergehalt entspricht der Formel



	Ber.	1.	2.
	6,73	6,22	6,41

c) Fällung, wie bei a); der Niederschlag aber mit kochendem, zuletzt heissem Wasser ausgewaschen. Die Analysen ergaben:

- 1) 0,8230 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0445 = 5,41 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,6150 $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 0,3469$ SrO
= 44,56 p.C. und 0,5760 a. A. M. = 0,3486 AsO₅ =
44,78 p.C.

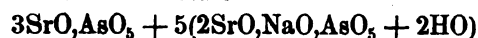
- 2) 0,7960 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0495 = 6,22 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,5860 $\text{SrO}, \text{SO}_3 = 0,3305$ SrO
= 44,27 p.C. und 0,5490 a. A. M. = 0,3323 AsO₅ =
44,51 p.C.

- 3) 0,2810 Grm., geglüht, gaben mit NH_4Cl geglüht 0,2443
Chloride und darin 0,0580 NaCl = 0,0307 NaO =
10,93 p.C., also 0,1865 SrCl = 0,1218 SrO = 43,35 p.C.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das analysirte Salz als ein Gemisch aus dem oben beschriebenen und $3\text{SrO}, \text{AsO}_5$

welches durch die Einwirkung des heissen Wassers entstanden war, etwa von der Formel



oder wasserfrei $3\text{SrO}, \text{AsO}_5 + 5(2\text{SrO}, \text{NaO}, \text{AsO}_5)$

	Ber.	1.	2.	3.
13SrO	44,33	44,56	44,27	43,35
5NaO	10,21	—	—	10,93
6AsO ₅	45,46	44,78	44,51	—
	100,00			

Der Wassergehalt beträgt

	Ber.	1.	2.
.	5,60	5,41	6,22

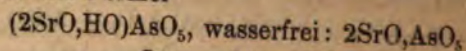
Es ist schon oben erwähnt, dass das Filtrat von einer Fällung von Chlorstrontium durch arsensaures Natron zum Sieden erhitzt, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt*); die Ausscheidung desselben beginnt schon bei etwa 75°, seine Menge ist unbedeutend. Lässt man erkalten und filtrirt ab, so bleibt die Flüssigkeit beim Kochen klar, es hat sich also beim Erkalten nichts aufgelöst.

Aus den Filtraten von a) und b) wurden zwei solcher Niederschläge erhalten und mit heissem Wasser ausgewaschen; das ablaufende Wasser reagirte neutral und zeigte bis zuletzt die gewöhnlichen Reactionen (SrO und AsO₅). Bei der Analyse dieser Niederschläge, die ich d und e nennen will, erhielt ich folgende Resultate:

- d) 1) 0,7830 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 130° keinen Gewichtsverlust, beim Glühen 0,0390 = 4,98 p.C.
Der geglühte Rückstand gab 0,6200 SrO, SO₃ = 0,3497 SrO = 47,00 p.C. und 0,6310 a. A. M. = 0,3819 AsO₅ = 51,33 p.C.
- 2) 0,9095 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0455 = 5,00 p.C.
- 3) 0,2900 Grm., geglüht, gaben 0,2075 SrCl = 0,1355 SrO = 46,74 p.C.
- e) 0,3035 Grm., geglüht, gaben 0,2195 SrCl = 0,1433 SrO = 47,22 p.C.

*) Beim Baryt entsteht auf analoge Art keine Fällung.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch die Formel



	Ber.	d. 1.	d. 3.	e.
2SrO	47,37	47,00	46,74	47,22
AsO ₅	52,63	51,33	—	—
	100,00	98,33		

Der Wassergehalt sollte freilich nur betragen

Ber.	Dagegen gefunden: 1.	2.
3,96	4,98	5,00

Es ist möglich, dass der kleine Ueberschuss an Wasser bei einer etwas höhern Temperatur als 130° fortgeht.

Das Filtrat von c) fällte ich dagegen durch überschüssiges Ammoniak, um auch die Einwirkung dieses Reagens zu ermitteln, und wusch den reichlichen Niederschlag mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus. Er enthielt kein Chlor und nur Spuren von Ammoniak. Die Analyse ergab:

- 1) 0,8700 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0570 = 6,55 p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,5830 \text{ SrO}, \text{SO}_3 = 0,3288 \text{ SrO} = 40,44 \text{ p.C.}$ und $0,6305 \text{ a. A. M.} = 0,3816 \text{ AsO}_5 = 46,94 \text{ p.C.}$

- 2) 0,2715 Grm., bei 130° getrocknet, verloren bei 240° nur 0,0065 = 2,39 p.C. und gaben beim Glühen mit NH_4Cl $0,2180 \text{ SrCl} + \text{NaCl} = 80,29 \text{ p.C.}$

Die Formel $(2\text{SrO}, \text{NaO})\text{AsO}_5 + 2\text{HO}$ erfordert einen Rückstand von 81,12 p.C. Chloriden.

Auch dieses Salz hat also sehr annähernd dieselbe Zusammensetzung wie a) und b). Auffallend ist die Hartnäckigkeit, mit welcher der grösste Theil des Wassers (4,16 p.C.) noch bei 240° zurückgehalten wird, obgleich das Salz nach seiner Zusammensetzung kein basisches Wasser enthalten sollte. Diess Verhalten erinnert an das der dreibasischen Barrysalze. Uebrigens entspricht dieser Rückhalt an Wasser keinem bestimmten Hydrat, wie ja auch die Temperatur willkürlich gewählt war.

Ich versuchte endlich noch, das neutrale Salz auf andern Wege darzustellen, jedoch nur mit unvollkommenem Erfolg.

f) Lösungen von SrCl und $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$ (in geringem Ueberschuss) wurden vermischt, auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gedampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagirt schwach sauer. Die Analyse des unlöslichen Rückstandes ergab:

1,0895 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts an Gewicht, beim Glühen $0,0460 = 4,22$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,8905 \text{ SrO}, \text{SO}_3 = 0,5023 \text{ SrO} = 48,14$ p.C. und $0,8560$ a. A. M. $= 0,5181 \text{ AsO}_5 = 49,55$ p.C.

Vergleichen wir diess mit der berechneten Zusammensetzung des neutralen Salzes:

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	48,14
AsO ₅	52,63	49,55
	100,00	97,69

Der Verlust besteht jedenfalls aus Natron, so dass wir hier schon ein basischeres Salz haben. Dem entsprechend ist auch der Wassergehalt (4,22) etwas anders, als der berechnete (3,96).

g) Fast genau dieselbe Zusammensetzung zeigte ein Niederschlag, den ich durch eine etwas überschüssige Lösung von $(2\text{NH}_4\text{O}, \text{HO})\text{AsO}_5$ erhielt. Das Filtrat reagirte schwach alkalisch, enthielt aber trotzdem die Hauptmenge der Salze, denn die Menge des Niederschlags war höchst unbedeutend. Das Waschwasser reagirte neutral; der Niederschlag enthielt nur Spuren von Ammoniak.

1) 1,0240 Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen $0,0505 = 4,93$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab $0,8360 \text{ SrO}, \text{SO}_3 = 0,4715 \text{ SrO} = 48,43$ p.C. und $0,8040$ a. A. M. $= 0,4866 \text{ AsO}_5 = 49,98$ p.C.

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	48,43
AsO ₅	52,63	49,98
	100,00	98,41

Fragen wir endlich nach Verbindungen der Arsensäure, welche dem Salz $(2\text{SrO}, \text{NaO})\text{AsO}_5$ entsprechen, so finden wir

ausser den ammoniakhaltigen Tripelsalzen in der Lit. nur eine solche erwähnt, nämlich eine arsensaure Natron-Magnesia. Diese Verbindung ist nebst einer grossen Zahl anderer Phosphorsäureverbindungen von H. Rose beschrieben. Sie wurden erhalten durch Glühen der wasserfreien Zwischen Salze mit einem Aequivalent NaO, CO_2 , Auskochen und Auswaschen mit Wasser. Die Analysen dieser Verbindungen von Weber ausgeführt, stimmen jedoch meistens mit der berechneten Zusammensetzung so wenig überein, dass man schwer dazu verstehen kann, sie für etwas anderes als Gemische zu halten, so auch die arsensaure Natron-Magnesia. In der Analyse ich der nach der Formel $(2\text{MgO}, \text{NaO})\text{AsO}_5$ berechneten Zusammensetzung gegenüberstelle. Ich habe die Aequivalente daneben gesetzt, um zu zeigen, dass auch hier Natron und Magnesia zusammen 3 Base auf 1 As geben.

	Ber.	Gef.	Aeq.	
2MgO	22,02	24,28	1,214	1,584 = 3,076
NaO	16,62	11,50	0,370	
AsO ₅	61,36	57,52	0,513	= 1
	100,00	93,30		
		6,70 Wasser.		

III. Arsensaurer Kalk.

Die Analyse der Kalksalze lehrt, dass es bei ihnen am schwersten hält, Verbindungen zu erhalten, deren Zusammensetzung genau einer einfachen Formel entspricht. Die Kalksalze haben eine grosse Neigung, etwas von den Fällungsmitteln aufzunehmen und beim Auswaschen hartnäckig festzuhalten; es mag das an der gelatinösen Beschaffenheit *) der meisten Niederschläge liegen. Aus diesem Grunde zeigen die Analysen, falls man nicht die kleinen Beimengungen, die bis 5 p.C. betragen, bestimmt, häufig kleine Defecte. Um so nothwendiger ist es, auch die Säure direct zu bestimmen. Ich habe zur Abscheidung des Kalks ausser der Fällung durch Schwefelsäure und Alkohol noch die Schmelzung mit kohlen-saurem Natronkali und die Fällung als Oxalat aus essigsaurer

*) Pogg. Ann. 77, 300.

**) Ich bemerke ausdrücklich, dass die Strontiansalze grobkrySTALLINISCH sind.

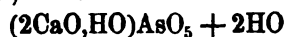
Lösung angewandt; letztere Methode schien mir sicherer als die, welche Field anwendet (Zusatz von Oxalsäure und dann Ammoniak zur salzsauren Lösung).

In der Aufzählung der älteren Angaben kann ich um so kürzer sein, als ich aus Mangel an Zeit die Einwirkung des Ammoniaks auf die in Rede stehenden Verbindungen nicht untersucht habe und daher in dieser Beziehung auf die sehr vollständigen und von andern Chemikern theilweise bestätigten Angaben von Wach*) verweisen kann, die Gmelin in seinem Handbuche übersichtlich zusammengestellt hat. Berzelius giebt nur ganz allgemein an, dass man das neutrale Salz auf dieselbe Weise und unter denselben Vorsichtsmaassregeln erhalte, wie das Barytsalz, das basische ($3\text{CaO}, \text{AsO}_5$) durch Fällung mit Ammoniak.

Die Angaben von Kotschoubey, Field und Debray werde ich bei den einzelnen Salzen anführen.

Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium durch $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$, so entsteht hauptsächlich das entsprechende Kalksalz. Kotschoubey giebt ihm, im Wasserbade getrocknet, die Formel $(2\text{CaO}, \text{HO})\text{AsO}_5 + 3\text{HO}$; denselben Wassergehalt fand Debray bei einem durch Einwirkung von Arsensäure auf kohlensauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salze. Bei 100° erhielt er $(2\text{CaO}, \text{HO})\text{AsO}_5$.

Kotschoubey giebt nicht an, bei welcher Temperatur das Salz sein Krystallwasser verliert. Ich erhielt durch Fällung von CaCl mit $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$, so lange noch ein Niederschlag zu entstehen schien, ein Salz von einer der Formel



beinahe entsprechenden Zusammensetzung. Dasselbe Hydrat will Kotschoubey bei umgekehrter Fällungsweise erhalten haben. Es verliert die 2HO erst bei 160° , vom letzten Atom Wasser geht der grösste Theil schon bei 240° , der Rest beim Glühen fort. Bei der Analyse dieses Niederschlags (a) erhielt ich folgende Zahlen:

- 1) 0,6790 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0940 = 13,84 p.C.

*) Schwgg. Journ. 59, 272.

Der geglühte Rückstand gab, mit kohlensaurem Natr
schmolzen u. s. w. $0,3540 \text{ CaO}, \text{CO}_2 = 0,1982 \text{ C}$
 $33,89 \text{ p.C. und } 0,0365 \text{ a. A. M.} = 0,3853 \text{ AsO}_5 = 65,$

2) $0,8405 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, gaben bei 12
 $0,0150 = 1,78 \text{ p.C.}$, beim Glühen im Ganzen $0,11$
 $14,04 \text{ p.C. Verlust.}$

3) $1,0025 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, verloren bei 12
 $0,0285 = 2,84 \text{ p.C.}$, bei 160° im Ganzen $0,0940$
 p.C. , bei 240° im Ganzen $0,1300 = 12,97 \text{ p.C.}$, beim
hen im Ganzen $0,1400 = 13,97 \text{ p.C.}$

4) $0,5065 \text{ Grm.}$, geglüht, gaben $0,4180 \text{ CaO}, \text{SO}_3 =$
 $\text{CaO} = 33,98 \text{ p.C. und } 0,5440 \text{ a. A. M.} = 0,3293$
 $= 65,01 \text{ p.C.}$

5) $0,2155 \text{ Grm.}$, geglüht, gaben, 6 mal mit NH_4Cl ge
 $0,1450$. Der wässrige Auszug enthielt nur $0,0486$
 $0,0760 \text{ CaCl!}$

Vergleichen wir diess mit den nach der Formel



berechneten Zahlen:

	Aeq.	Ber.	1.	4.
2CaO	28	32,75	33,89	33,98
AsO_5	115	67,25	65,85	65,01
		100,00	99,74	98,99

Das wasserhaltige Salz (3HO) sollte verlieren beim Fort
gehen

	Ber.	1.	2.	3.
von 2HO	9,09	—	—	9,38
von 3HO	13,64	13,84	14,07	13,97

Die Analyse zeigt deutlich einen kleinen Ueberschuss von
Kalk, dem entsprechend reagierte auch das Filtrat schwach
sauer, sie zeigt aber auch, dass Mitscherlich mit Unrech
daraus schloss, der Niederschlag sei dreibasches Salz (das
selbe müsste $42,21 \text{ p.C. CaO}$ enthalten).

b) Beim umgekehrten Verfahren der Fällung soll nach
Kotschoubey das so eben beschriebene Salz entstehen. Ich
erhielt auf diesem Wege und bei Anwendung eines Ueber
schusses des Natronsalzes eine natronhaltige Verbindung.

1) $1,0430 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, verloren bei 130° $0,04$
 $= 4,03 \text{ p.C.}$, beim Glühen im Ganzen $0,1060 = 10,16 \text{ p.C.}$

Der geglühte

= 33,72

61,99 p.C.

2) 0,8865 G

= 4,56

Der geglühte

ante Lösung

oxalsäures Ammoniak

Natron bestimmt

Arsen bestimmt

= 34,09 p.C.

8040 a. A.

Legt man

ensäure zu

Gemisch:

Bestimmungsmethode des Wismuths.

Rückstand gab 0,7675 $\text{CaO}, \text{SO}_3 = 0,3160 \text{ CaO}$

p.C. und 0,9595 a. A. M. = 0,5808 $\text{AsO}_5 =$

bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0405

beim Glühen im Ganzen 0,0940 = 10,60 p.C.

Rückstand wurde in HCl gelöst, die ver-

durch HS vollständig gefällt, im Filtrat durch

der Kalk und im Filtrat hiervon das

Schwefelarsen wurde oxydirt und das

Erhalten 0,4825 $\text{CaO}, \text{CO}_2 = 0,2720 \text{ CaO}$

0,0335 $\text{NaCl} = 0,0178 \text{ NaO} = 2,25 \text{ p.C. und}$

0,486 $\text{AsO}_5 = 61,40 \text{ p.C.}$

in der Berechnung den Gehalt an Kalk und Ar-

unde, so erhält man als etwaige Formel das

berechnet sich hieraus:

	Ber.	1.	2.
9CaO	33,92	33,72	34,09
NaO	4,17	—	2,25
4AsO ₅	61,91	61,99	61,40
	100,00		97,74

Die wasserhaltig sollte verlieren beim Fortgehen

	Ber.	1.	2.
von 4HO	4,32	4,03	4,56
von 10HO	10,80	10,16	10,60

Das schwach saure Filtrat von vorstehendem Nieder-

schlag triebte sich beim Kochen, wurde jedoch beim Erkalten

lar. Um den dabei entstehenden Niederschlag kennen

zu lernen, filtrirte ich kochend ab und wusch mit kochendem,

heissem Wasser aus. Die Analyse führte, wie beim

frei von Natron.

8400 Gm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur

0,0050 = 0,60 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1145 =

13,63 p.C.

antworte ich mit seinen eigenen Worten: (il) a été obtenu dans un liquide contenant un mélange de chlorure de calcium en excès et de l'arséniate de soude, il ne se produit qu'à la longue dans la liqueur diluée.

C. Salze der schweren Metalloxyde.

Von den Verbindungen der Arsensäure mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle habe ich nur einige vom Blei, Zink, Cadmium, Kupfer und Wismuth untersucht. Bei diesen Verbindungen schien es weniger nöthig, das zur Fällung zu verwendende Arseniat abzuwägen, denn erstens lässt sich hier der Punkt, in dem ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, leichter treffen, andererseits sind diese Verbindungen in der bei der Fällung meistens frei werdenden Säure weit weniger löslich, so dass man keine neue Fällung durch einen Ueberschuss des neutralen Arseniats zu befürchten hat.

Zur Analyse wendete ich ausser den Trennungsmethoden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium noch mitunter die Schmelzung mit Schwefel und kohlensaurem Natron und die Schmelzung mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron an; von letzterer muss ich aus dem oben erwähnten Grunde abrathen. Sehr angenehm ist die Methode der Schmelzung mit Schwefel im Wasserstoffstrom, weil man vermittelst derselben in kürzester Zeit genaue Resultate erhält. Ich fand sie auch für das arsensaure Cadmiumoxyd anwendbar, wofür sie Fresenius nicht anführt.

Die meisten Analysen führte ich jedoch beim Cadmium, Zink und Kupfer in der Weise aus, dass ich aus der mit Ammoniak übersättigten klaren Lösung durch ein Magnesiasalz geradezu die Arsensäure ausfällte. Nach 12—24stündigem Stehen wurde abfiltrirt und nach einmaligem Auswaschen des Niederschlag nochmals in möglichst wenig Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, dann nach circa 6—12 Stunden wieder abfiltrirt. Einen Zusatz von Weinsäure fand ich bei diesen Oxyden überflüssig.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Arseniate von Cu, Zn, Pb beim Glühen Spuren von arseniger Säure geben.

aus der Uebereinstimmung derjenigen Analysen, welche ich sowohl mit getrockneten als mit geglühten Substanzen angestellt habe, wird man aber die geringe Bedeutung dieses Verlustes erkennen.

I. Arsensaures Bleioxyd.

Von den Bleisalzen habe ich nur das neutrale dargestellt und erwähne es überhaupt auch nur aus dem Grunde, weil ich es auf einem Wege erhielt, auf dem man nach der allgemeinen Angabe der Lehrbücher das basische Salz erhalten soll, nämlich durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit sogenanntem neutralen arsensauren Natron. Von wem diese Angabe eigentlich herrührt, vermag ich nicht anzugeben.

Ich erhielt bei Zusatz von $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$ zu essigsaurem Bleioxyd, so lange noch etwas fiel, einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich sehr leicht bis zum Verschwinden der Natronreaction (wie immer, durch Flammenfärbung) auswaschen liess. Die Analyse ergab:

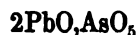
- 1) 0,9770 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 150° nichts, beim Glühen $0,0300 = 3,07$ p.C.

Der geglühte Rückstand gab, in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure gefällt $0,8490 \text{ PbO}, \text{SO}_3 = 0,6248 \text{ PbO} = 65,98$ p.C., das Filtrat $0,5375$ a. A. M. $= 0,3253 \text{ AsO}_5 = 34,35$ p.C.

- 2) 1,7180 Grm., bei 125° getrocknet, verloren beim Glühen $0,0495 = 2,87$ p.C.

- 3) 0,9760 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-strome geschmolzen $0,6985 \text{ PbS} = 0,6517 \text{ PbO} = 66,77$ p.C.

Nach der Formel



ist die Zusammensetzung:

	Aeq.	Ber.	1.	2.
2PbO	111,5	65,98	65,98	66,77
AsO ₅	115	34,02	34,35	—
		100,00	100,33	

Der Wassergehalt entspricht der Formel



Ber.	1.	2.
2,59	3,07	2,87

II. Arsensaures Zinkoxyd.

Ich stellte diess Salz dar, um die bereits oben er-
Angabe von Mitscherlich zu prüfen, dass aus Zink-
durch neutrale arsensaure Alkalien dreibasisches Salz
wird. Berzelius schreibt es $2\text{ZnO}, \text{AsO}_3$, ohne die
lungsweise anzugeben. Otto erwähnt es nicht.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd
eine Lösung von $2\text{NaO}, \text{AsO}_3$ gesetzt, so lange noch etw
Das Auswaschen des sehr voluminösen amorphen
schlags geschah mit warmem Wasser und nahm ein
lange Zeit in Anspruch. Das Filtrat reagirte sauer, ge
mit kohlensaurem Natron nur einen ganz geringen
schlag. Die Analyse ergab Folgendes:

- 1) 1,2065 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 120°
0,0160 = 1,33 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0
7,17 p.C. (= 5,92 p.C. der bei 125° getrocknetet
stanz).

Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, durch Am-
niak und Schwefelammonium gefällt, u. s. w. 0,3210 Zn
= 46,61 p.C.

- 2) 0,6835 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, durch NH₃
im Ueberschuss und MgO, SO_3 gefällt. Erhalten 0,59
a. A. M. = 0,3580 AsO_3 = 52,38 p.C.
- 3) 1,0370 Grm., geglüht, gaben ebenso 0,9075 a. A. M.
0,5493 AsO_3 = 52,96 p.C. Das Filtrat gab, mit Schw-
felammonium versetzt, etc. 0,4820 ZnO = 46,48 p.C.

Zu den folgenden Analysen diente eine Substanz von einer
zweiten Darstellung.

- 4) 0,8260 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 120° u
0,0140 = 1,69 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0610
7,38 p.C. (= 5,79 p.C. der bei 120° getrockn. Verbindung
- 5) 0,2570 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-strom
0,1435 ZnS = 0,1198 ZnO = 46,62 p.C.
- 6) 0,7230 Grm., geglüht, gaben, wie in 2) behandelt, 0,62
a. A. M. = 0,3759 AsO_3 = 52,00 p.C.

Aus diesen Analysen berechnet sich für das wasserf-
Salz die Formel:



	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.	5.	6.
5ZnO	40,5	46,82	46,61	—	46,48	46,62	—
2AsO ₃	115	53,18	—	52,38	52,96	—	52,00
		100,00			99,44		

Der Wassergehalt bei 100° entspricht nur ungefähr der Formel



Ber.	1.	4.
7,68	7,17	7,38

Wasser bei 120° der Formel



Ber.	1.	4.
5,87	5,92	5,79

Das basische Salz $3\text{ZnO}, \text{AsO}_3$ erhielt ich durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung des dreibasischen Natronsalzes als einen gallertartigen Niederschlag. Das Filtrat reagirte sehr schwach alkalisch, es wurde durch Schwefelammonium nicht getrübt. Der Niederschlag enthielt einen kleinen Ueberschuss an Base, ebenso wie es von Gram*) bei dem auf gleiche Art erhaltenen Bleisalz beobachtet ist. Diess ergibt sich aus folgenden Analysen:

1) 0,3920 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im Wasserstoffstrome $0,2520 \text{ ZnS} = 0,2104 \text{ ZnO} = 53,67 \text{ p.C.}$

2) 0,9550 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0955 = 10,00 p.C.

3) 0,3055 Grm., geglüht, gaben wie bei 1) $0,1975 \text{ ZnS} = 0,1649 \text{ ZnO} = 53,97 \text{ p.C.}$

4) 0,7405 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, die Lösung durch Ammoniak und Magnesiasalz, das Filtrat durch Schwefelammonium gefällt. Erhalten 0,5505 a. A. M. = $0,3332 \text{ AsO}_3 = 45,00 \text{ p.C.}$ und $0,4730 \text{ ZnS} = 0,3950 \text{ ZnO} = 53,35 \text{ p.C.}$

Vergleichen wir diess mit der Berechnung:

	Ber.	1.	3.	4.
3ZnO	51,37	53,67	53,97	53,35
AsO ₃	48,63	—	—	45,00
	100,00			98,35

Der Wassergehalt bei 100° entspricht der Formel



*) Pogg. Ann. 32, 51.

Ber.	Gef. 2.
10,25	10,00

Bei welcher Temperatur das Wasser fortgeht, habe ich nicht ermittelt.

III. Arsensaures Cadmiumoxyd.

Arsensaures Cadmiumoxyd scheint noch nicht dargestellt zu sein. Ich fand das Verhalten der Cadmiumsalze fast ganz entsprechend dem der Zinksalze.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd wurde mit einer Lösung von $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$ versetzt, so lange noch etwas fiel. Der Niederschlag war anfangs sehr voluminös, wurde aber in wenigen Augenblicken dicht und sank zu Boden; er liess sich leicht auswaschen. Das Filtrat reagirte sauer, gab aber mit kohlensaurem Natron keinen merklichen Niederschlag. Ich erhielt folgende Zahlen:

- 1) 0,7610 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst und wie gewöhnlich behandelt. Erhalten 0,5130 a. A. M. = 0,3015 AsO_5 = 40,81 p.C.
- 2) 0,5610 Grm., geglüht, gaben, wie in 1) behandelt, 0,3830 a. A. M. = 0,2318 AsO_5 = 41,32 p.C. Das Filtrat wurde angesäuert und durch HS gefällt. Erhalten 0,3660 CdS = 0,3253 CdO = 57,99 p.C.
- 3) 0,6705 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0550 = 8,20 p.C.
- 4) 0,3850 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 120° nichts, beim Glühen 0,0300 = 7,79 p.C.

Zu den folgenden Versuchen diente Salz von einer zweiten Darstellung.

- 5) 0,7095 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in 2) behandelt, 0,4545 a. A. M. = 0,2751 AsO_5 = 38,77 p.C. und 0,4250 CdS = 0,3777 CdO = 53,23 p.C.
- 6) 1,0505 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 120° nichts, bei schwachem Glühen 0,0805 = 7,66 p.C., bei stärkerem noch 0,0050 = 0,48 p.C.
- 7) 0,7720 Grm., geglüht, wurden mit 2 Grm. Schwefel und 2 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt. Im Filtrat wurde das Schwefelarsen durch HCl und KO, ClO_5 oxydirt und wie gewöhn-

lich bestimmt. Erhalten 0,4975 CdS = 0,4422 CdO = 57,28 p.C. und 0,5245 a. A. M. = 0,3175 AsO₅ = 41,12 p.C.

- 8) 0,2585 Grm., geglüht, gaben beim Schmelzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom 0,1695 CdS = 0,1507 CdO = 58,28 p.C.

Diese Zahlen entsprechen der Formel für das geglühte Salz:

$$5\text{CdO}, 2\text{AsO}_5 = 3\text{CdO}, \text{AsO}_5 + 2\text{CdO}, \text{AsO}_5$$

	Aeq.	Ber.	1.	2.	7.	8.
5CdO	64	58,18	—	57,99	57,28	58,28
2AsO ₅	115	41,82	40,81	41,32	41,12	—
		100,00		99,31	98,40	

und für das wasserhaltige

$$5\text{CdO}, 2\text{AsO}_5 + 5\text{HO}$$

	Ber.	3.	4.	5.	6.
5CdO	53,78	—	—	53,23	—
2AsO ₅	38,66	—	—	38,77	—
5HO	7,56	8,20	7,79	—	7,66
	100,00				

Es verliert bei 120° noch kein Wasser.

Die Constanz der Zusammensetzung dieses Salzes sowohl, wie des entsprechenden Zinksalzes, erweckt die Vermuthung, dass wir es hier vielleicht nicht mit einem Gemisch, sondern mit einer wahren chemischen Verbindung von der Formel 5HO, 2AsO₅ zu thun haben. Aehnlich verhalten sich übrigens auch die Kupfersalze.

Das *basische Salz* 3CdO, AsO₅ wird ganz wie das Zinksalz erhalten, mit dem es auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmt. Die Analyse zeigte auch hier einen Ueberschuss an Basis.

- 1) 0,6650 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0240 = 3,61 p.C.

Der geglühte Rückstand gab, wie gewöhnlich behandelt, 0,3685 a. A. M. = 0,2230 AsO₅ = 34,80 p.C. Im Filtrat *) wurde das Cadmium durch Schwefelammonium gefällt; erhalten 0,4615 CdS = 0,4102 CdO = 64,00 p.C.

*) In demselben bildet sich gewöhnlich durch Verdunstung des Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von Chloreadmium-Ammoniak. Man muss darauf achten, ihn durch genügenden Ammoniak-

- 2) 0,3170 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen
0,0150 = 4,76 p.C.

Der geglühte Rückstand gab beim Schmelzen mit Schwefel
im H-strom 0,2150 CdS = 0,1911 CdO = 63,27 p.C.

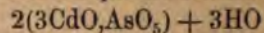
- 3) 0,3095 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen
0,0130 = 4,20 p.C.

- 4) 0,3970 Grm., bei 100° getrocknet, gaben wie in 1) 0,2260
a. A. M. = 0,1368 AsO₅ = 34,46 p.C.

Die Formel 3CdO,AsO₅ erfordert in 100 Theilen:

	Ber.	1.	2.
3CdO	62,54	64,00	63,27
AsO ₅	37,46	34,80	—
	100,00	98,80	

Der Wassergehalt entspricht etwa der Formel



	Ber.	1.	2.	3.	4.
6CdO	59,91	—	—	—	—
2AsO ₅	35,88	—	—	—	34,46
3HO	4,21	3,61	4,76	4,20	—
	100,00				

IV. Arsensaures Kupferoxyd.

Auch über künstlich dargestellte Kupfersalze der Arsen-
säure besitzen wir nur sehr spärliche Angaben. Die von
Chevenix (Philos. Transact. 1801) mitgetheilten Analysen
hielt schon Thomson*) für zu alt, als dass sie besonderes
Vertrauen verdienten. Die Angabe von Mitscherlich ist
schon oben erwähnt. Nach Berzelius (Lehrb. 3. Aufl.) erhält
man die Verbindung 2CuO,AsO₅ als grünes Pulver durch Fäll-
ung mit arsensaurem Alkali (welchem?). Um so zahlreicher
sind die Analysen der in der Natur vorkommenden Kupfer-
arsenate, deren es bekanntlich eine beträchtliche Menge giebt.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wurde mit
einer Lösung von neutralem arsensauren Natron versetzt, so
lange noch ein Niederschlag entstand; derselbe war sehr vo-
luminös und von schön hellblauer Farbe, höchstens mit einem

zusatz zu lösen, weil er durch Schwefelammonium nicht sogleich zer-
setzt wird. — Derselbe Niederschlag bildet sich auch stets beim all-
mählichen Ansäuern des Filtrats.

*) Schwgg. Journ. 29, 438.

lich ins Grünliche. Er wurde mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction ausgewaschen, dann getrocknet, zerrieben und nochmals mit warmem Wasser gewaschen, bis die Natronreaction nur noch schwach war. Getrocknet hatte die Verbindung eine schön hellblaue, nach dem Glühen eine mattgrüne Farbe. Bei der Analyse zeigte sich ein Natrongehalt.

- 1) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0345 = 5,49 p.C.
- 2) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0040 = 0,64 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0415 = 6,60 p.C. (= 6,00 p.C. der bei 130° getrockneten Substanz).
- Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, mit NH_4O und MgO, SO_3 0,5100 a. A. M. = 0,3087 AsO_5 = 52,59 p.C., das Filtrat, mit Schwefelammonium gefällt, 0,2580 Cu_2S = 43,95 p.C. CuO .
- 3) 0,7195 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, mit SO_2 behandelt und durch HS gefällt. Das Filtrat gab eingedampft und geglüht 0,0730 NaO, SO_3 = 0,0319 NaO = 4,43 p.C.
- 4) 0,6455 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in 2) behandelt, 0,5250 a. A. M. = 0,3177 AsO_5 = 49,22 p.C. und 0,2660 Cu_2S = 41,21 p.C. CuO .

Unter Annahme von 6,60 Glühverlust (2) giebt diess für die geglühte Substanz 52,70 p.C. AsO_5 und 44,12 p.C. CuO .

Aus diesen Zahlen lässt sich keine auch nur einigermaßen wahrscheinliche Formel ableiten, ich begnüge mich daher, die gewonnenen Resultate der berechneten Zusammensetzung von $2\text{CuO}, \text{AsO}_5$ und $3\text{CuO}, \text{AsO}_5$ gegenüberzustellen

	Aeq.	Ber.		Gef.		
		$2\text{CuO}, \text{AsO}_5$	$3\text{CuO}, \text{AsO}_5$	2.	3.	4.
CuO	39,7	40,84	50,88	43,95		44,12
AsO_5	115	59,16	49,12	52,59		52,70
		100,00	100,00			
				NaO 4,43		

Da mir zur Zeit, als ich diese Analysen anstellte, noch nicht bekannt war, mit welcher Hartnäckigkeit die unlöslichen arsensauren Salze mitunter Alkalien zurückhalten — ein

Verhalten, das, wie wir gesehen haben, bisweilen jedenfalls auf einer wirklichen chemischen Verbindung beruht — so versuchte ich, ob sich das Natron vielleicht dadurch entfernen liesse, dass man die Verbindung glühte und dann mit kochendem Wasser auswusch. Ich erreichte aber dadurch weiter nichts, als einen Verlust von Arsensäure: das Waschwasser reagirte beim Beginn des Auswaschens stark sauer. Noch deutlicher zeigen diess die beiden folgenden Analysen, von denen sich die erste auf eine Substanz bezieht, die einmal, die zweite auf eine, die zehnmal hintereinander den erwähnten Operationen unterworfen war; diese theilte nach dem zehnten Glühen dem Wasser keine saure Reaction mehr mit.

I. 0,6975 Grm., geglüht, gaben, wie in 2) behandelt, 0,5830
a. A. M. = 0,3529 AsO_5 = 50,59 p.C. und 0,3205 Cu_2S
= 45,95 p.C. CuO .

II. 0,7195 Grm., geglüht, gaben, ebenso behandelt, 0,5747
a. A. M. = 0,3478 AsO_5 = 48,34 p.C. und 0,3365 Cu_2S
= 46,77 p.C. CuO .

Zur bessern Vergleichung mit den obigen, stelle ich diese Analysen daneben

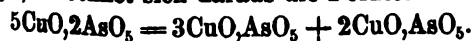
	Mittel aus 2—4	I.	II.
CuO	44,04	45,95	46,77
AsO_5	52,65	50,59	48,34
Na	4,43	—	—

Die zersetzende Wirkung des Wassers auf das arsensaure Kupferoxyd beobachtete ich ferner bei der nun vorgenommenen Fällung durch neutrales arsensaures Ammoniak, von dem ich eine abgewogene Quantität verwandte, die zur Fällung von $2\text{CuO}, \text{AsO}_5$ etwas mehr als hinreichend war. Ich erhielt dabei nicht nur ein sauer reagirendes Filtrat, sondern auch alle Wasehwässer reagirten sauer, was bisher bei keiner der beschriebenen Verbindungen der Fall war. Da sie aber kein Kupfer enthielten, so entzog das Wasser nur Säure, genau wie es Debray (a. a. O.) für das dreibasische phosphorsaure und arsensaure Kupferoxyd fand, während in andern Fällen, wie er ganz richtig bemerkt, eine Zerlegung in saures und basisches Salz eintritt. Das Kupferoxyd hat vielleicht eine Neigung, basische Arseniate zu bilden, wenigstens sprechen dafür die natürlich vorkommenden Verbindungen.

Ich lasse nun die Zahlen folgen, die ich bei der Analyse des durch Ammoniaksalz dargestellten Niederschlags erhielt. Eine ganz befriedigende Arsensäurebestimmung kann ich allerdings nicht anführen; da indess das Salz nur geringe Spuren von Ammoniak enthielt, so bleibt über die Zusammensetzung kein Zweifel.

- 1) 0,6505 Grm., geglüht, gaben, wie gewöhnlich behandelt, 0,5460 a. A. M. = 0,3305 AsO_5 = 50,81 p.C. und 0,3055 Cu_2S = 46,96 p.C. CuO .
- 2) 0,4235 Grm., geglüht, gaben beim Schmelzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom 0,1990 Cu_2S = 46,98 p.C. CuO .
- 3) 0,2520 gaben ebenso 0,1195 Cu_2S = 47,42 p.C. CuO .
- 4) 0,3950 Grm., geglüht, wurden mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze hinterliess beim Behandeln mit Wasser 0,1835 CuO = 46,46 p.C. Die Lösung gab nach Abscheidung der Kieselsäure 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 54,56 p.C.
- 5) 0,9675 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0065, beim Glühen im Ganzen 0,0640 = 6,62 p.C. (= 5,98 p.C. der bei 130° getrockneten Verbindung).

Abgesehen von einem ganz geringen Ueberschuss an Kupferoxyd, berechnet sich daraus die Formel



	Ber.	1.	2.	3.	4.
5CuO	46,32	46,96	46,98	47,42	46,46
2AsO ₅	53,68	50,81	—	—	54,56
	100,00	97,77			101,02

Der Wassergehalt entspricht bei 130° der Formel



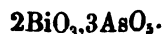
Ber.	Gef.
5,93	5,98

Endlich bemerke ich noch, dass das Kupferoxyd im Stande ist, mit Arsensäure und Ammoniak Verbindungen einzugehen. Ich erhielt eine solche durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit überschüssigem arsensauren Ammoniak, unter Zusatz von so viel Ammoniak, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst neutral reagirte. Ich habe indess vorläufig nur den Glührückstand analysirt; er entsprach der Formel des vorigen Salzes.

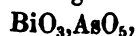
V. Arsensaures Wismuthoxyd.

Ich erhielt diese Verbindung zuerst zufällig beim Auflösen eines wismuthhaltigen Kobaltglanzes in Salpetersäure als ein gelblichweisses Pulver; die mir damals unbekannte Unlöslichkeit in Salpetersäure veranlasste mich, die Verbindung genauer zu untersuchen, da ich vermuthete, dass sie sich zur Bestimmung des Wismuths verwerthen lassen würde.

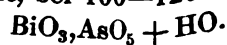
Die Unlöslichkeit des arsensauren Wismuthoxyds in Salpetersäure ist schon von Scheele beobachtet worden. Thénard fand es in Salzsäure löslich. Berzelius giebt ihm die Formel $2\text{BiO}, \text{AsO}_5$ ($\text{Bi} = 71$), d. h. nach dem jetzt gebräuchlichen Atomgewichte des Wismuths



Ich habe diese Verbindung nie erhalten, sondern stets



im geglühten Zustande, bei $100-120^\circ$:



Sie ist vollkommen unlöslich in Salpetersäure, selbst starker, bei Anwesenheit von Arsensäure oder arsensaurem Alkali. dagegen etwas löslich beim Vorwalten der Wismuthlösung. In Salzsäure löst sie sich dagegen leicht; die Lösung wird durch eine hinreichende Menge Wasser so vollständig gefällt, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebürzt wird. Die Fällung ist nicht frei von Arsensäure, man kann ihr aber durch Wiederholung der Operation mehr und mehr vielleicht alle, entziehen. Durch ätzende Alkalien und Ammoniak wird die Verbindung selbst in der Siedhitze und wiederholter Behandlung nicht vollständig zerlegt, dagegen gelingt die Zersetzung leicht vollständig durch wiederholtes Lösen in Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen mit Ammonium. Die von mir analysirte Verbindung war auf mehrere verschiedene Arten erhalten.

a) Eine möglichst schwach saure Wismuthlösung mit einer Lösung von $2\text{NaO}, \text{AsO}_5$ vermischt, welche auf 2 mehr als 3AsO_5 enthielt. Weder Filtrat noch Waschwasser enthielten Spuren von Wismuth.

1) $0,8106 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, wurden in HCl gelöst, mit NaO, SO_2 gekocht und durch HS gefällt. Der

derschlag wurde mit Schwefelammonium ausgezogen, in Salpetersäure gelöst, durch kohlen-saures Ammoniak gefällt; der Auszug durch HCl und KO,ClO_3 oxydirt und das Arsen bestimmt. Erhalten $0,5200 \text{ BiO}_3 = 64,15 \text{ p.C.}$ und $0,4355 \text{ a. A. M.} = 0,2636 \text{ AsO}_3 = 32,52 \text{ p.C.}$

- 2) $0,7123 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen $0,0160 = 2,24 \text{ p.C.}$
- 3) $4,3990 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur $0,0075$, beim Glühen noch $0,1030 = 2,34 \text{ p.C.}$ der bei 130° getrockneten Verbindung.
- 4) $1,0820 \text{ Grm.}$, geglüht, wurden in HCl gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und durch MgO,SO_3 gefällt. Im Filtrat das Wismuth durch Schwefelammonium. Erhalten $0,7030 \text{ BiO}_3 = 64,97 \text{ p.C.}$ und $0,5965 \text{ a. A. M.} = 0,3611 \text{ AsO}_3 = 33,37 \text{ p.C.}$

b) Eine stark saure salpetersaure Wismuthlösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Arsensäure versetzt. Das Filtrat enthielt kein Wismuth. Die Analyse ergab in dem Niederschlage einen kleinen Ueberschuss von Arsensäure, wie auch beim Glühen eine Verflüchtigung von etwas arseniger Säure bemerkt wurde.

- 1) $0,6977 \text{ Grm.}$, bei 120° getrocknet, wurden wie in a, 4) behandelt und gaben $0,3920 \text{ a. A. M.} = 0,2374 \text{ AsO}_3 = 34,02 \text{ p.C.}$ und $0,4430 \text{ BiO}_3 = 63,50 \text{ p.C.}$
- 2) $2,7520 \text{ Grm.}$, bei 120° getrocknet, verloren beim Glühen $0,1040 \text{ Grm.} = 3,78 \text{ p.C.}$
- 3) $0,5445 \text{ Grm.}$, bei 120° getrocknet, von einer anderen Darstellung verloren beim Glühen $0,0140 = 2,57 \text{ p.C.}$

c) Erhalten aus möglichst schwach saurer Wismuthlösung durch einen geringen Ueberschuss von 3NaO,AsO_3 . Die Analyse ergab:

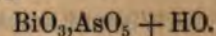
- 1) $0,6370 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, wurden in HCl gelöst, durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, das Schwefelwismuth wie gewöhnlich als BiO_3 bestimmt. Erhalten $0,4185 = 65,70 \text{ p.C.}$
- 2) $0,6275 \text{ Grm.}$, bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen $0,0120 = 1,91 \text{ p.C.}$

d) Ebenso erhalten wie c, nur wurde bei der Fällung so viel Ammoniak zugesetzt, dass die überstehende Flüssigkeit möglichst neutral reagirte.

1) 0,7130 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in c, 1 behandelt 0,4770 $\text{BiO}_3 = 66,90$ p.C.

2) 0,7370 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0180 = 2,44 p.C. Es zeigten sich dabei Spuren von Untersalpetersäure-Dämpfen, ein Beweis für eine geringe Beimischung von basischem Wismuthnitrat (daher auch der zu grosse Gehalt an Wismuthoxyd).

Sämmtliche Analysen führen für die wasserhaltige Verbindung zu der Formel



	Aeq.	Ber.	a, 1.	a, 2.	a, 3.	b, 1.	b, 2.	b, 3.	c, 1, 2.	d, 1, 2.
BiO_3	232	65,17	64,15	—	—	63,50	—	—	65,70	66,90
AsO_5	115	32,30	32,52	—	—	34,02	—	—	—	—
HO	9	2,53	—	2,24	2,34	—	3,78	2,57	1,91	2,44
		100,00								

Wasserfrei: $\text{BiO}_3, \text{AsO}_5$.

	Ber.	Gef.
BiO_3	66,86	64,97
AsO_5	33,14	33,37
	100,00	98,34

Die Beständigkeit der Zusammensetzung und die Unlöslichkeit in Salpetersäure machen das arsensaure Wismuthoxyd vorzüglich geeignet zur Bestimmung des Wismuths aus salpetersaurer Lösung. Um diess durch directe Proben zu bestätigen, wurden abgewogene Mengen von frisch geglühtem Wismuthoxyd in Salpetersäure gelöst, eine überschüssige Lösung von arsensaurem Natron oder Arsensäure zugesetzt und einige Stunden stehen gelassen. Rührt man mit einem Glasstabe um, so muss man sich hüten, die Wände des Gefässes zu stark zu reiben, weil sich an diesen Stellen der Niederschlag sehr festsetzt. Erwärmen ist überflüssig. Das Auswaschen geschah durch Decantiren in ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter, und ging bei dem schnellen Absitzen des schweren Niederschlags sehr gut von statten. Gewöhnlich fang das Waschwasser, wenn man etwa bei der 10000fachen Verdün-

etwas trübe durch das Filter zu geworden daher mit dem Auswaschen nenge des Niederschlags in eine gehale gespült. Die höchst geringe lter gegangenen Niederschlags kann n. Filter und Schale werden dann schnell eintretenden Gewichtsconstanz Niederschlags ist nicht zu empfehlen, 3 von salpetersaurem Ammoniak die irkt. Bei den Versuchen 1) und 2) res Natron, bei 3) Arsensäure zur

Die Verbindung		Also statt 100
$\text{BiO}_2 + \text{HO} = \text{BiO}_3$		gefunden
575	0,68917	99,88
605	0,69113	100,02
660	0,64257	99,93

sich das arsensaure Wismuthoxyd smuthoxyds von den meisten andern Eisenoxyd z. B. wird mit niederge jedoch nur einen Versuch mit Cad auch ziemlich befriedigend ausfiel. ensäure.

Die Verbindung = BiO_3	Statt 100
,5690	0,37082 101,45

gen, das arsensaure Wismuthoxyd nsäure aus saurer Lösung zu be chtiger erschien, als derartige Me führten zu ungünstigen Resultaten. efriedigende Ergebnisse, später je t regelmässig. Ich habe nämlich das arsensaure Wismuthoxyd in rer Wismuthlösung nicht ganz un eit nimmt zu mit der Stärke der n wieder, namentlich beim Aus zu schwach, so scheidet sich basi führungbarkeit der Methode scheitert

also an derselben Klippe, wie die von Chancel*) empfohlene Bestimmung der Phosphorsäure durch Wismuthoxyd.

Eine andere Frage wäre, ob sich das Wismuthoxyd nicht ebenso gut, wie als arsensaures, auch als phosphorsaures Salz bestimmen liesse, worüber weitere Versuche entscheiden müssten.

XVIII. Das Atomgewicht des Lanthans.

Von

H. Zschiesche.

Vor einigen Jahren hatte ich Gelegenheit, eine grössere Menge schwedischen Cerits, dessen Didymgehalt Herr Prof. Werther zur Darstellung einer gewissen Sorte Flintglases benutzt hat, zu verarbeiten. Das dabei erhaltene Ceroxyduloxyd erhielt Hr. L. C. Marquardt in Bonn, der so gütig war, den Cerit zu überlassen, zurück; das möglichst von Lanthan befreite Didym wurde zu besagtem Zwecke verwendet, und es blieb eine nicht unbeträchtliche Menge Didym haltigen Lanthans in meinen Händen zurück.

Auf eine höchst umständliche Weise, deren Mittheilung ich mir für später vorbehalte, wurde dieser Rückstand von Didym so weit befreit, dass eine in der Kälte gesättigte Lösung des endlich erhaltenen Lanthansulfates in einer 17 Centim. langen Schicht keine Absorptionslinie im Spectralapparate mehr zeigte. Specielle Proben ergaben, dass eine Lösung die $\frac{1}{28000}$ Didymoxyd enthielt, bei dieser Länge der Schicht noch eine Gladstone'sche Linie erkennen liess.

Auf dieses Erkennungsmittel der Reinheit der Lanthansalze von beigemengtem Didym muss ein besonderer Werth gelegt werden, da uns kein anderes zu Gebote steht und dasselbe von ausserordentlicher Feinheit ist.

Bei der ungemeinen Schwierigkeit das Didym zu entfernen, dürfte man wohl die Vermuthung hegen, dass kaum eins der vor Entdeckung dieser Methode untersuchten Lanthansalze didymfrei gewesen sei.

*) Dies. Journ. 87, 247.

teratur nachzusehen im Stande war, ung nur eine Notiz von Czudno-spectralprobe seiner in der hiesigen Präparate auswies, auch kein völlig

it dem Hermann'schen Präparate, denn derselbe spricht von einem ganz aussergewöhnlichen Formel-
yd nahm beim Erhitzen im Sauer-
cht zu, weder bei gelinder noch bei
ein Gewicht beim nachherigen Glü-
so dass ein Lanthansuperoxyd nicht
lie von Hermann beobachtete über
Sauerstoffmenge wohl einer Höher-
genden Didymoxyds zugeschrieben

Präparats veranlasste mich, eine
vorzunehmen, da über die Höhe
ei verschiedene Angaben gemacht

hatte beobachtet, dass das Sulfat
n über dem Gebläse seine Schwefel-
lig verliere und ein Gleiches beim
ht so schnell und vollständig statt-
ch Zufall die Bemerkung gemacht,
s Lanthansulfats bei höherer Tem-
grosser Wasserverlust eintrat, der
gewordener Schwefelsäure gesetzt
ter Versuch ergab, dass bei anhal-
Gebläse sämtliche Schwefelsäure
ergab sich die Methode der Atomge-
m Sulfate von selbst, indem zuerst
rnt, und der Rückstand dann bis zu
ht wurde, wozu freilich ein min-
aftes Weissglühen bei circa 1,5 Grm.
war.

Auf die Mängel der Atomgewichtsbestimmung von Otto, Choubine, Marignac hat ausser Letzterem selbst, schon Hermann*) hingewiesen; Czudnowicz legt seiner eigenen Bestimmung selbst nur untergeordneten Werth bei. Mosander**) giebt selbst an *ungefähr* 580. Holzmann schwankt zwischen 576—580.

Ich fand beim ersten Versuche, der noch an gewissen Unsicherheiten litt, da ich zur Entfernung des Wassers nur bis zur ungenügenden Temperatur von 200° erhitze hatte, in 1,859 $\text{La}\ddot{\text{S}}, 3\text{H}$

La	0,816	=	43,89	p.C.
$\ddot{\text{S}}$	0,633	=	34,05	"
H	0,41	=	22,05	"

Die folgenden Versuche wurden mit einer kleineren Menge Substanz ausgeführt, um völliges Entfernen der Schwefelsäure zu erleichtern, und die Wasserbestimmung wurde über einer sehr kleinen Flamme ausgeführt, da eine völlige Entwässerung erst bei circa 230° im Trockenschranke einzutreten schien.

Dass die von Schwefelsäure durch Glühen befreite Substanz in salzsaurer Lösung auf einen etwaigen Rückhalt an Schwefelsäure nach jedem Versuche geprüft wurde, versteht sich wohl von selbst. Es wurden erhalten in folgenden Versuchen:

I. Aus 0,977 Substanz:

H	0,221	=	22,629	p.C.
$\ddot{\text{S}}$	0,327	=	33,470	"
La	0,429	=	43,909	"
	0,977		100,008	p.C.

II. Aus 1,210 Substanz:

H	0,273	=	22,562	p.C.
$\ddot{\text{S}}$	0,403	=	33,306	"
La	0,534	=	44,132	"
	1,210		100,000	p.C.

III. Aus 1,500 Substanz:

H	0,341	=	22,73	p.C.
$\ddot{\text{S}}$	0,498	=	33,20	"
La	0,661	=	44,07	"
	1,500		100,00	p.C.

*) Dies. Journ. 82, 395.

**) Dies. Journ. 80, 33.

NZ :

$$130 = 22,57 \text{ p.C.}$$

$$192 = 33,333 \text{ „}$$

$$254 = 44,09 \text{ „}$$

$$576 = 99,993 \text{ p.C.}$$

IZ :

$$375 = 22,61 \text{ p.C.}$$

$$015 = 33,16 \text{ „}$$

$$69 = 44,24 \text{ „}$$

$$08 = 100,01 \text{ p.C.}$$

NZ :

$$37 = 22,63 \text{ p.C.}$$

$$73 = 33,051 \text{ „}$$

$$66 = 44,310 \text{ „}$$

$$26 = 99,991 \text{ p.C.}$$

the :

$$22,5885$$

$$33,2533$$

$$a \quad 44,1251$$

$$99,9669$$

rechnet sich das Atomgewicht des
, so dass man wohl 53 als richtige
d also 45 als das Atomgewicht des

er einzelnen Versuche würde es sein

$$52,472 \quad \text{La} \quad 44,472$$

$$53,000 \quad \text{„} \quad 45$$

$$53,096 \quad \text{„} \quad 45,096$$

$$52,985 \quad \text{„} \quad 44,985$$

$$53,366 \quad \text{„} \quad 45,360$$

$$53,625 \quad \text{„} \quad 45,625$$

) für Lanthanoxyd und 45,09 für

ourn. 82, 395 :

$$36,08$$

$$36,142$$

$$\text{erg} \quad 44,38$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 46,1 \\ 46,3 \\ 46,4 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 46,1 \\ 46,3 \\ 46,4 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 46,1 \\ 46,3 \\ 46,4 \end{array} \right.$$

Mosander (ohngefähr)	46,47
Czudnowicz	46,77
Marignac	47,00
Hermann	46,456.

Die Eigenschaften des zu obigen Bestimmungen angewandten Lanthansulfats und des daraus erhaltenen Lanthanoxyds waren folgende:

Das Sulfat war in zarten weissen langen Nadeln krystallisirt, verlor erst über 200° sein Wasser, und vertrug ohne Zersetzung gelinde Glühhitze. Beim Entwässern wurden die glänzenden Krystalle matt. Das Oxyd sah, wie schon von Hermann angegeben, lachsfarbig aus, löste sich leicht ohne Aufbrausen und unter heftiger Erwärmung in Salpetersäure, gab mit Oxalsäure in stark salpetersaurer Lösung keinen, in verdünnter einen pulverigen weissen, nicht käsigen Niederschlag und wurde beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure zu weissem kohlensauren Lanthanoxyd.

XIX. Fernere Beiträge zur Isomorphie des Kaliums, Thalliums, Cäsiums und Rubidiums.

Die gleiche Krystallform entsprechender Verbindungen der oben genannten Metalle habe ich auch an den Quadraten beobachtet und eine ziemlich grosse Anzahl einzelner Krystallisationen, in deren Mutterlauge Kali, Cäsium und Rubidium sich befanden, dargestellt, um den Einfluss der relativen Menge jener Metalloxyde auf etwaige Winkelabweichungen zu studiren. Da diese Salze bekanntlich im ein- und einzigen System krystallisiren, so ist es oft nicht möglich, wenn der theilweis mangelhaften Ausbildung der Krystalle die erforderlichen 5 Winkelwerthe zu ermitteln.

Im Allgemeinen sind unter gewissen günstigen Bedingungen sehr grosse und ziemlich gut spiegelnde Krystalle erhalten, die nicht so flächenreich sind, als das Kalisalz, mehr wie dieses Neigung zu treppenförmigen Aufreissen gewisser Flächen besitzen. Am schlimmsten zerfressen sich die Krystalle des isolirten Cäsiums und des Rubidiums, am schönsten ausgebildet die des isolirten

droxalate, welches ich überhaupt bis jetzt noch nicht übrigen combinirt habe. Die Form desselben ist nach vorläufigen Messungen mit der des Kalium-, Cäsium-*ium*quadxalate übereinstimmend.

inschlagenden Krystallmessungen und Analysen, für nach einer scharfen Trennungsmethode des Cäsiums uns noch vergeblich suche, werde ich später mit-hoffte in dem Verhalten des Chlorcäsiums und ns gegen Zinnchlorid eine Scheidungs-methode zu e ist ebenfalls nicht genau. Ich erhielt nämlich : Jahres durch die Güte des Herrn Heräus in äparate, die Resultate seiner Scheidung des n Cäsium und Rubidium, welche aus Cäsium-innchlorid bestanden. Jedes derselben kry- dern, das Rubidiums-salz besteht aus $RbCl +$ salz wahrscheinlich auch, doch haben meine it genügend gute Zahlen geliefert. Diese Wasser und verdünnter Salzsäure weit is das entsprechende Kaliums-salz, und sie sich ebenfalls verschiedene Löslichkeit, bis jetzt keine Trennung des Cäsiums 1. Auch über diese Verbindungen werde ttheilen. W.

XXI.

und Granatin, ein eigenthüm-
es Gestein.

Von

Hermann.

the der Mündung des Baches Ach-
sich ein sehr merkwürdiges Ge-
für Serpentin gehalten. Da es
äussere Beschaffenheit, als auch
essentlich vom Serpentin unter-
tersucht. Dabei zeigte es sich,

dass dieses Gestein aus einer homogenen Verbindung von Granat und Serpentin bestand, dass es mithin eine Mischung hat, die es von allen bisher bekannten Gesteinen unterscheidet. Ich habe es daher *Granatin* genannt, eine Bezeichnung, die aus den Worten Granat und Serpentin zusammengesetzt ist, um damit seine Zusammensetzung anzudeuten.

Eingewachsen in diesen Granatin sind die bekannten schönen Krystalle von Grossular und Vesuvian vom Wilui. Ausserdem finden sich darin, wiewohl viel seltener, pseudomorphe Krystalle in Triakistetraedern, die Breithaupt Achtaragdit genannt hat. Da wir von letzterem Minerale bisher noch keine ausführliche Analyse besitzen, so habe ich es ebenfalls näher untersucht.

1) Ueber Granatin.

Der Granatin ist ein derbes Gestein von tuffartigem Ansehen; mit unebenem matten Bruche. Undurchsichtig Aschgrau.

Unter der Lupe erscheint das Gestein homogen, aber nicht ganz dicht, sondern etwas porös und zellig. Unter dem Hammer plattet es sich etwas ab und zerspringt schwer zu unförmlichen Stücken und erdigem Pulver. Härte 3. Spec. Gew. 2,66.

Das Pulver des Granatins braust nicht mit Säuren. In der Zange erhitzt, schmilzt das Gestein an den Kanten zu einer grauen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, entweicht brenzliches Wasser.

Mit Flüssen giebt es Eisen- und Kiesel-Reaction.

Der geringe Gehalt des Gesteins an Eisenoxydul wurde wie folgt, bestimmt.

Feines Pulver desselben wurde mit seinem gleichen Gewicht Fluornatrium gemischt. Dieses Gemenge wurde einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser zu einem dünnen Brei angertührt und unter Abschluss von so lange erhitzt, als sich Fluorsilicium entwickelte. Hier wurde die saure Masse mit Wasser verdünnt und mit Chalkon titirt. Dabei fand sich nur ein Gehalt von 0,08 Eisenoxydul.

andtheile des Granatins wurden auf be-
t und dabei erhalten :

	Sauerstoff
. . . 41,09	21,35
. . . 9,75	4,55
. . . 8,83	2,65
. . . 0,06	0,01
. . . 16,10	4,58
. . . 17,92	7,05
. . . 6,25	5,55
l . . Spur	
100,00	

die Summe des Sauerstoffs der Basen
off der Kieselsäure und der Sauerstoff
oxyds, Eisenoxyduls und Kalks in 100
beträgt, so bleiben 9,56 Sauerstoff für
entins; diese aber entsprechen 18,40

Granatins bestand demnach aus :

	In 100 Theilen
. 18,40	43,32
. 17,92	42,00
. 6,25	14,68
42,57	100,00

$g_3 \text{Si}_2 + 2\text{H}$ zusammengesetzter Ser-
0 Theilen aus:

lsäure . .	44,14
rde . . .	42,97
er . . .	12,89
100,00	

atins dagegen bestand aus:

	In 100 Theilen
. . 22,69	39,53
. . 9,75	16,97
. . 8,83	15,37
. . 0,06	0,10
. . 16,10	28,03
57,43	100,00

$\text{Ca}_5\text{Fe}\text{Si}_3 + (\text{Al}^{3/2}\text{Fe}^{1/2})\text{Si}_3$ zusam-
bestehen aus:

		In 100 Theilen
6Si	2308,8	38,12
$\frac{3}{2}\text{Al}$	963,4	16,11
$\frac{1}{2}\text{Fe}$	500,0	8,86
1Fe	450,0	7,52
5Ca	1757,5	29,39
	5979,7	100,00

Der Granatin besteht mithin in 100 Theilen aus =

Granat	. . .	57,43 Theile
Serpentin	. . .	42,57
		100,00 Theile

Nur hat sich das Eisenoxydul des Granats im grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

2) Ueber Achtaragdit.

Ueber den Achtaragdit vom Wilui besitzen wir bereits einige Bemerkungen von Breithaupt. Danach hatte er die Form $\frac{mO_m}{2}$. Als Bestandtheile wurden bei einer qualitativen

Analyse gefunden: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Wasser. Ausserdem glaubte Breithaupt, dass das Mineral ursprünglich Helvin gewesen sein dürfte.

Eine andere Ansicht über die ursprüngliche Beschaffenheit des Achtaragdits stellte Auerbach auf. Derselbe zeigte nämlich im vorigen Jahre in einer Sitzung der kaiserlich mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg Krystalle Grossular vom Wilni vor, welche die hemiëdrische Form Achtaragdits hatten. Auerbach war demnach der Ansicht, dass der Achtaragdit ursprünglich Granat gewesen sein dürfte, der durch Zersetzung eine erdartige Beschaffenheit angenommen habe.

So interessant Auerbach's Beobachtung einer Hemiëdrie des Granats ist, so dürfte sich aber doch der Schluss rechtfertigen lassen, dass der Achtaragdit ein zersetzter Granat sei; denn Granate in der Form von Triakistetraëdern sind doch nur äusserst selten, während holoëdrische Krystalle Achtaragdit bis jetzt noch gar nicht beobachtet worden. Wären sie zersetzter Granat, so müssten sie doch auch in den gewöhnlichen Formen des Granats vorkommen.

die ursprüngliche Beschaffenur durch genaue Untersuchung dieser pseudomorphosen

verdanke ich der Gütigkeit des Herrn Dr. K. v. S. J. J., der mir zwei schöne, reingewaschene, einfach, der andere dagegen

ein Triakistetraeder, Fig. 1.



ganz gut mit dem Ansehen und Winkel der Kanten. Sie ergaben:

Kante B 109°

Kante C 117°

Kante D 31°

stetraeder des Achtaragdots

2 Individuen von derselben

die gemeinsame verticale Axe, die um 90° gedreht war. Es handelte sich um Zwillinge von der bedingungs-Zwillinge, wie sie in der Natur vorkommen.

ziemlich feste, dünne Rinde, die sich leicht abkratzen ließen.

Die eine war dagegen erdig, klebte beim Anhauchen Thongeruch.

Farbe der Krystalle äusserlich aschgrau, im Innern heller, fast weiss. Matt. Undurchsichtig. Härte 2,5. Spec. Gew. 2,32.

Das Pulver des Minerals entwickelte mit Salzsäure eine geringe Menge Kohlensäure.

In der Zange erhitzt, schmolz das Mineral an den Kanten zu einer grauen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, gab es Wasser.

Mit Flüssen erhielt man die Reactionen des Eisens und der Kieselsäure.

Bei der Analyse wurde erhalten :

		Sauerstoff
Kieselsäure	28,27	14,69
Thonerde	13,06	6,10
Eisenoxyd	14,07	4,21
Eisenoxydul	0,42	0,09
Kalk	14,41	4,19
Talkerde	20,07	7,88
Kohlensäure	1,00	—
Wasser	8,64	7,68
Mangan oxydul . . .	Spur	—
	99,94	

Da der Sauerstoff der Thonerde, der Oxyde des Eisens und des Kalks gleich ist dem Sauerstoff der Kieselsäure, da ausserdem der Sauerstoff des Wassers gleich ist dem der Talkerde, so besteht der Achtaragdit in seinem gegenwärtigen Zustande aus einer Verbindung von

70,23 Theilen Granat mit
28,71 " MgH,

welch letzteres bereits eine geringe Menge Kohlensäure aufgenommen hat. Ausserdem hat sich das Eisenoxydul des Granats grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

Fragt man jetzt nach der ursprünglichen Zusammensetzung des Achthragdits, so lassen sich allerdings nur Vermuthungen aufstellen. Da aber die Mischung des Achtaragdits gegenwärtig aus ungefähr 1 At. Granat und 6 At. MgH besteht, so wäre es wohl möglich, dass die Mischung dieses Minerals ursprünglich aus 1 At. Granat und 2 At. Boracit = $2\text{Mg}_3\text{B}_2$ bestanden hätte. Beide Mineralien kommen in der Form $\frac{2\text{O}_2}{2}$ vor und

erung zusammen krystallinte die Borsäure aus dieser ein, wobei sich die Magnesia also eine Verbindung zu n Zustande, in der sich der und von einer Zusammen-er Achtaragdit gegenwärtig und 6 At. MgH.

des Cers.

er jüngst zur Reduction des des Resultat (Ann. Chem. u.

er Oxalate aus dem Cerit in viel Salmiak und Chlorkalium d geglüht, bis der Salmiak zene gröblich zerkleinerte a mit Natrium in einen vortiegel und entfernte diesen schmolzen und alles Natrium grauen Masse befanden sich ere Kugeln erhielt man, als Chlorkalium bedeckt und dargestellt war, welches mit den

er aus Cer zu bestehen, sie 1- bis bleigrau, geschmeidig e Bleischnitten liessen. Das 5 bei $+ 12^{\circ}$. An der Luft /asser zersetzten sie erst bei ure lösten sie sich energisch, a sie sich leicht, in concentrirtem, welches sich nur in concentrirtem die bekannten Ceroxyd-

Mit dem Löthrohr schwach glühend gemacht, entzündet sich das Metall und verglimmt zu braunem Oxyd, erhitzt man aber plötzlich stärker, so verbrennt es explosionsartig und schleudert glänzende Feuersterne umher. Im fein vertheilten Zustande entzündet es sich unter 100°.

Ceroxydulchlorür $\text{CeCl} + 2\text{CeO}$. In der geschmolzenen Salzmasse, die mit Wasser übelriechendes Gas entwickelt, findet sich noch ein basisches Cerchlorür, welches jedoch Didym und Lanthan zu enthalten schien. Wenn die Masse mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so scheidet das Salz in dunkelpurpurfarbenen glänzenden Krystallen aus. Diese werden beim Erhitzen gelblich und schließlich braun, indem sie Salzsäuregas ausgeben. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie ebenfalls Salzsäure und wandeln sich in ein weisses Salz, welches sich in Wasser farblos löst. In concentrirter heisser Salpetersäure löst sich allmählich farblos auf, in heisser Salzsäure nicht. Die Lösung giebt mit Oxalsäure ein farbloses Oxalat. Wird die Lösung gegen die Salzmasse statt mit Salzsäure mit Wasser ausgelaugt, so giebt die Lösung ein blass violettes Oxalat.

Das basische Cerchlorür setzt voraus, dass bei der Schmelzung der Cerithlorüre mit Salmiak etc. schon ein Oxychlorür entstanden sein muss.

XXIII.

Ueber den Salz- und Jodgehalt des Gichtstaubs der Eisenhohöfen.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Gichtgase der Hohöfen führen stets Flugstaub mit sich fort. Dieser setzt sich grösstentheils in den Röhren die jetzt fast allgemein an der Gicht angebracht sind, und Gichtgase zur Heizung benutzen zu können. Der Flugstaub wird Gichtsand, Gichtstaub, Gichtrauch genannt und neben in Wasser unlöslichen Stoffen (als Sand, Kalk, Oxyden von Eisen, Mangan, Zink und Blei, Schwefel, etc.)

und Phosphorsäure), wie bekannt, auch
lze.

solichen Salze ist im Verhältniss zu den
Bestandtheilen gering und verschieden
aner Oertlichkeit, sowie an verschiede-
leitung. Die geringste Menge löslicher
Gichtstaub der wagerechten Röhren, etwas
liegenden, am meisten der Staub des
Röhrensystems, welcher gleichweit von
Röhren entfernt ist.

Gichtstaub der Rosenberger Hütte,
erhielt ich 76 Pfund Salze, also nur

löslichen Salzen ist die 1 — $1\frac{1}{2}$ “
oberen Wandungen der Röhrenlei-
Gichtsalz nenne *).

an eine stete Zunahme des Salzge-
Röhrensystems.

Probe *Gichtsalz*

echten Röhre 21,1 p.C.

echten Röhre 20,04 p.C.

echten Röhre näher
15,0 p.C.

echten Röhre noch
2,41 p.C.

ündung in die
2,41 p.C.

2,07 p.C.

bei Hohöfen verschiedener Oert-
wandten Erzen, Zuschlägen und
len.

er bisher, dass dieser Gichtstaub
as fand ich dieses in allen von

h im schweren Gichtstaub überhaupt
liese nur durch Herabfallen des an
nden Gichtsalzes hineingekommen.

mir untersuchten Proben, nebst Verbindungen von Chlor m Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Kalk, Eisen und Mangan. Während aber in dem aus der Rosenberger Hütte bei Sulzbach (Bayern) stammenden Staube nur Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten, dagegen Chlorcalcium, waren in dem Gichtstaube der Creuzthaler Hütte der Hochdahler Hütte bei Düsseldorf, der Komorauer bei Böhmen bedeutende Mengen davon enthalten, gegen selbstverständlich nur wenig Kalk. Alle enthielten ferner Spuren von Zink.

Der Gichtstaub der Rosenberger Hütte enthält im Durchschnitt in 1000 Theilen nur eine Probe des Gichtstaubs der Komorauer Hütte enthielt

eine Probe der Creuzthaler Hütte, der Röhrenleitung unmittelbar vor Einmündung derselben in die Feuerungen entnommen

Die Zusammensetzung der löslichen Salze der Rosenberger Hütte war in 100 Theilen:

Chlorcalcium	51,4116
Chlorkalium	26,8983
Chlorammonium	17,7003
Chlormagnesium	1,4994
Chlornatrium	0,4914
Jodeisen	1,0890
Spuren Zink und Schwefelsäure.	

Das Gichtsalz kann getrennt vom eigentlichen Gichtstaub gesammelt und in den Handel gebracht werden, der staub dagegen kann keine Transportkosten tragen, er an Ort und Stelle ausgelaugt werden. Auf diese Weise werden sich auf der Rosenberger Hütte im Jahre 3952 Pfd. Sa und 35 1/2 Pfd. Jod, dieses in nennenswerther Menge, selten in der Natur vorkommenden Körpers, gewinnen lassen diese Menge dürfte sich noch bedeutend vermehren, wenn, wie anzunehmen ist, Salze und Jod mit den Gasen die Feuerungen entweichen und verloren gehen. Doch kann ich in 4 Cubikfuss Gas, welche der Röhrenleitung vor der Einmündung in die Feuerungen entnommen werden kein Jod nachweisen. Allerdings ist für die grosse Menge

Gase, welche in die Feuerungen eintreten, die untersuchte Menge zu gering, um einen sicheren Schluss ziehen zu können.

Bei dieser Gelegenheit sage ich Herrn Hüttenmeister Franz Meiser in Komorau, Herrn Hupfeld in Creuzthal, sowie Herrn Verwalter Schimmelbusch in Hochdahl und besonders Herrn Verwalter Werlisch in Rosenberg meinen verbindlichsten Dank für Unterstützung meiner Versuche und für Abgabe zum Theil sehr bedeutender Mengen Gichtstaub.

XXIV.

Notizen.

1) Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Graphitsorten empfiehlt Dr. Gintl (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 57, 1868) folgende Methoden:

1) Der feingeriebene, bei 150—180° C. getrocknete und gewogene Graphit wird in ein 10—12 Cm. langes, circa 1 Cm. weites, am einen Ende zugeschmolzenes und etwas erweitertes Röhrchen aus schwerschmelzbarem Glase gebracht, eine circa das 20fache des verwendeten Graphits betragende Menge vorher geglühten reinen Bleioxydes zugesetzt und aufs Neue gewogen. Nachdem mit Hülfe eines Mischdrahtes das Bleioxyd mit dem Graphit möglichst innig gemengt wurde, wird das Röhrchen vor einer Gebläselampe oder in einer guten Löthrohrflamme unter Neigen und Drehen der Röhre erhitzt, bis sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung dieser Operation, die, wenn man nicht zu grosse Quantitäten verwendet hat, etwa 10 Minuten erfordert, lässt man das Röhrchen völlig erkalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsverlust ist Kohlensäure, aus deren Menge sich der Kohlenstoffgehalt berechnet. Die Methode giebt selbst bei geringen Quantitäten gute Resultate. Im Allgemeinen genügt es, 0,05 bis 0,1 Grm. Graphit und 1,5—3 Grm. Bleioxyd anzuwenden.

2) Man mengt eine gewogene Menge des feingepulverten Graphits, der nicht getrocknet zu sein braucht, aufs innigste

mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Kali, trägt das Gemenge in einen Porzellantiigel ein und erhitzt so lange, bis kein unveränderter Graphit mehr wahrnehmbar ist. Die erhaltene Schmelze, welche den Kohlenstoff des Graphits als Kohlensäure an Kali gebunden enthält, wird behufs der Bestimmung dieser, am besten in einen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat gebracht und durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kohlensäure ausgetrieben, oder man kann in der wässerigen Lösung der Schmelze durch Fälln mittelst Chlorcalciumlösung die Kohlensäure als Kalksalz fällen, und dessen Menge auf gewöhnliche Weise acidimetrisch bestimmen. Auch diese Methode giebt gute Resultate. Doch steht sie der ersten im Allgemeinen nach.

Vergleichende Versuche gaben folgende Resultate :

	Graphitsorte a.	Graphitsorte b.
Elementaranalyse	96,74 p.C. C	87,71 p.C. C
Methode 1 . . .	96,31 " C	87,78 " C
Methode 2 . . .	96,11 " C	87,92 " C

2) Barytocölestin.

F. Ullik hat mehrere Cölestine von verschiedenen Fundorten analysirt, die sich im Mineralien cabinet des landes Joanneum in Graz befinden und die sich durch einen bedeutenden Barytgehalt auszeichnen, namentlich ein angebliches Cölestin vom Greiner in Tyrol. Herr Oberberggrath v. Zeporovich constatirte zuerst eine Verschiedenheit vom Cölestin in den mineralogischen Verhältnissen und Barytgehalt. D. erkannte spectralanalytisch einen hohen BaO , SO_3 und SrO , SrSO_3 Barytocölestin vom Greiner enthält BaO , SO_3 und SrO , SrSO_3 nahezu gleichen Mengen. Von diesem Mineral sind auch Zersetzungsproducte vorhanden, die nach den Analysen Vf. aus jenem durch Umwandlung des SrO , SrSO_3 in SrCO_3 und allmähliche Hinwegführung des letzteren entstanden.

Vf. stellte Versuche an über die Einwirkung einer von Kalkcarbonat in kohlensaurem Wasser, auf SrO , SrSO_3 fand, dass durch den gelösten CaO , CO_2 der SrO , SrSO_3 in SrCO_3 überführt werden kann. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dass, bei der allgemeinen Verbreitung von

die CaO, CO_2 enthalten, auch der Barytocölestin durch solche jene erwähnte Zersetzung erlitten hat. Bei den Versuchen wurde ein eigenthümliches Verhalten des SrO, SO_3 zu CaCl bei Gegenwart von Weingeist erkannt. Enthält eine Lösung von CaCl geringe Mengen von SrO, SO_3 gelöst, so erfolgt, wenn man die Lösung einengt und mit Weingeist versetzt, eine Umsetzung zwischen SrO, SO_3 und CaCl , indem CaO, SO_3 abgeschieden wird und SrCl in Lösung geht.

(Anz. d. Wien. Akad. No. 13, 1868.)

3) Feuerbeständigkeit der Thone.

Dr. Engelbert Richters hat „Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone“ als Inauguraldissertation (Breslau, Druck von Korn) veröffentlicht. Die Hauptresultate der werthvollen Arbeit hat der Vf. in folgenden Schlussätzen zusammengefasst:

1) Die Feuerbeständigkeit eines Thons wird nicht durch den Gehalt desselben an Thonerde wesentlich, und in erster Reihe bestimmt.

2) Durch den bedeutenden Gehalt an Kieselsäure *allein* ist das Schmelzen eines Thons nicht zu erklären.

3) Das Schmelzen eines Thons in hohen Temperaturen wird nicht *allein* und hauptsächlich bedingt durch die Menge der in ihm enthaltenen Flussmittel.

4) Die Schmelzbarkeit eines Thons hängt vielmehr von den Gewichts-Mengen und Verhältnissen ab, in denen *Kieselsäure* und *Flussmittel* in ihm vorkommen.

5) Der Einfluss der verschiedenen Flussmittel auf die Schmelzbarkeit der Thone ist ein quantitativ verschiedener.

6) Durch das *gleichzeitige* Vorkommen *verschiedener* Flussmittel in einem Thone wird der Einfluss jedes einzelnen auf die Schmelzbarkeit des Thons nicht erhöht.

7) *Aequivalente* Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen äussern auf die Schmelzbarkeit der Thone mit gleichem Thonerde- und Kieselsäuregehalt einen gleichen Einfluss.

8) Die Gewichtsmenge der Flussmittel, durch welche die Feuerbeständigkeit von Thonen *verschiedener* Zusammen-

setzung in gleicher Weise beeinträchtigt wird, nimmt ^{erheblich} ab, aber nicht in gleichmässig gesteigertem Verhältniss ^{als} mit dem höheren Gehalt an Kieselsäure.

4) Ueber die technische Verwendung des Kryoliths giebt E. T. Ellis folgende Notizen (Chem. News Vol. 17, p. 173).

Diess Mineral kommt bekanntlich auf Grönland in Massen vor und ist häufig von Schwefelmetallen ^{be-} welche oft schön krystallisirt auftreten; so von silberh Kupferkies, Eisenkies, Bleiglanz. Ferner findet man ^{selben} eingesprengt Zinnstein, Wolfram, Orthit, Spatein u. s. w. Der grösste Theil des Kryolith wird ^{in der} amerikanischen Pennsylvania-Salt-Company zu einer für die Seifenfabrikation verarbeitet; ausserdem stellt die ^{genannte} Gesellschaft auch Aetznatron, kohlensaures Natron, schwefelsaure Thonerde u. s. w. dar.

Soda stellt man aus dem Kryolith bekanntlich dar durch Glühen mit Kalk und Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung, wobei sich die unlösliche Thonerde absetzt.

Der Kryolith giebt 44 p.C. trockenes Aetznatron, entsprechend 75 p.C. trockenem oder 203 p.C. krystallisirtem kohlensauren Natron und 24 p.C. Thonerde.

Die aus dem Kryolith dargestellte schwefelsaure Thonerde eignet sich, da sie weniger Säure als das neutrale Salz enthält und eisenfrei ist, sehr gut für die Papierfabrikation und Kattundruckerei.

Auch zu dem Zwecke der Glasfabrikation lässt sich der Kryolith sehr gut verwenden. Eine Schmelze von 1 Theil Kryolith mit 2—4 Theilen reinem Quarz liefert ein sehr schönes Glas, welches sich gut formen und schleifen lässt. Die Kosten für dasselbe stellen sich allerdings um 10 bis 20 p.C. höher heraus als bei gewöhnlichem Flintglas. Doch ist das neue Fabrikat haltbarer als das letztere.

XXV.

Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

Mittheilungen aus dem pathologischen Laboratorium des
St. Thomas-Hospitals zu London.

Von

J. L. W. Thudichum, M. D.

I. Ueber das Bilirubin oder Cholephäin.

1) Rückblick auf die frühere Literatur.

Der Gallenfarbstoff hat zu verschiedenen Zeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Die ersten Versuche, denselben aus der Galle auszuziehen, wurden von Berzelius gemacht. Er erhielt eine gelbe, in Aether lösliche, natronhaltige Substanz und nannte dieselbe Bilifulvin. Auch den grünen Stoff versuchte er aus der Galle zu entfernen, indem er ihn an Baryt band. Nach Entfernung der Schwererde durch Schwefelsäure blieb ihm Biliverdin. Später versuchte Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 377) den Gallenfarbstoff aus dem Harn von gelbstüchtigen Personen darzustellen, und theilte Elementaranalysen eines daraus gewonnenen Stoffs, sowie eines auf andere Weise aus Gallensteinen bereiteten Farbstoffs mit. Der Farbstoff aus Gallensteinen wurde auch von Hein und Marchand (Physiolog. Chem. 25) der Elementaranalyse unterworfen. Der Unreinheit des Objects halber erhielten auch diese Chemiker kein genügendes Resultat. Ein Fortschritt in unseren Kenntnissen von der Natur dieses Stoffs wurde durch die Untersuchung von Heintz gemacht (Pogg. Ann. 84, 106). Er reinigte den Farbstoff aus Gallensteinen durch Auflösen in kohlensaurem Natron und schied durch Alkohol den braunen von dem grünen Stoff. Sodann untersuchte er den Uebergang des braunen Stoffs in den grünen, unter dem Einfluss von Alkalien und Luft, und stellte auf Grund mehrerer Elementaranalysen den Vorgang als einen Oxydationsprocess dar. 1 Aeq. Biliphäin nahm nach Heintz 1 Aeq. Sauerstoff auf und ging dadurch in 2 Aeq. Biliverdin über ($C_{32}H_{18}N_2O_9 + O = 2(C_{16}H_9NO_5)$). Die Existenz dieser

Verbindungen war indessen sehr zweifelhaft, da man keine organische Verbindung mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffäquivalenten kannte. Nachdem Valentiner (Günzburg's Zeitschr. N. F. 1, 46, 1859) mittelst Chloroform einen krystallisirten Körper aus Gallensteinen ausgezogen hatte, den er für Hämatoidin erklärte, wandte auch Städeler (Frerichs, Klin. der Leberkr. etc.) dieses Lösungsmittel auf Gallensteine an und erhielt krystallisirtes Gallenbraun, Biliphän, dem er nach seinen Analysen die Formel $C_{19}H_9NO_4$ zuschrieb. Später jedoch veröffentlichte Städeler (Ann. d. Chem. 132, 323) eine längere Abhandlung über die Gallenfarbstoffe in menschlichen Gallensteinen, worin er auf Grund von Elementaranalyse und einer Atomgewichtsbestimmung dem jetzt Bilirubin benannten Körper die Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$ zusprach. Er beobachtete den Uebergang desselben in Biliverdin wie Heintz und formulirte den Process, ohne dafür Analysen beizubringen dahin, dass 1 Aeq. Bilirubin durch Aufnahme von 2 Wasser und 2 Sauerstoffäquivalenten in Biliverdin übergehe, dem die hypothetische Formel $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ beilegte. Er unterschied ferner Bilifuscin, welches direct aus Gallensteinen erhalten, nicht aus Bilirubin dargestellt, zu diesem jedoch ein theoretisches Verhältniss gebracht wurde. Seine empirische Formel war $C_{32}H_{20}N_2O_8$, also nur um zwei HO, was sie mehr enthielt, von der des Bilirubins verschieden. Auch in alkalischer Lösung liefert es kein Biliverdin. So unterschied Städeler noch das Biliprasin, das ebenfalls ausgezogen, nicht künstlich dargestellt wurde, bei der Analyse Zahlen ergab, aus welchen man die Formel $C_{32}H_{22}N_2O_8$ rechnen konnte und sich von dem hypothetischen Bilirubin durch einen Mehrgehalt von 2HO und eine Farbenschwäche der weingeistigen Lösung mit Ammoniak unterschied. Biliprasin wurde nicht aus Biliverdin erhalten, auch keine Mittel angezeigt, vermöge deren es davon werden konnte. Im Jahr 1861 theilte ich der physiologischen Section der British Association for the Advancement of Science einige Untersuchungen über die Verwandlung des Bilirubins durch Sauerstoff und salpetrige Säure mit in meinem Werke über Gallensteine (London,

ausführlicher angegeben wurden. In der Folge ergaben meine Analysen des aus Ochsen gallensteinen erhaltenen Bilirubins Zahlen, welche noch genauer als die früheren Resultate Städeler's mit der Formel $C_{18}H_9NO_4$ übereinstimmten. Auch analysirte ich das aus solchem reinen Bilirubin durch Alkali und Luftenwirkung erhaltene Biliverdin, und fand, dass dasselbe weder als ein Oxyd, noch als ein Hydrat oder Oxydhydrat des Bilirubins betrachtet werden könne.

Eine Arbeit von Maly, welche unterdessen erschien (Ann. d. Chem. 1864), erklärte den Uebergang des gelben oder rothen Farbstoffs in den grünen, als auf einem Austritt von Amid beruhend. Städeler's Versuche sind nach einer Angabe dieses Forschers ausschliesslich mit Menschengallenstein angestellt worden. Doch ist es wahrscheinlich, dass der an Material reichste Stein, den er beschreibt, von einer Kuh herrührte. Maly's Versuche wurden mit Farbstoff aus Galle von an verschiedenen Krankheiten verstorbenen Menschen angestellt. Da nun meine zuverlässigsten Resultate mit den Ergebnissen der obigen Forscher nicht übereinstimmten, so untersuchte ich Farbstoffe aus Galle und Gallensteinen vom Ochsen, Menschen und Schwein, und da es mir gelang meine frühere Ansicht als richtig zu beweisen, und die Irrthümer der anderen Forscher so vollständig aufzuhellen, dass sie meine Untersuchungen unterstützen, entschloss ich mich, diese ausführliche Mittheilung zu veröffentlichen.

2) Darstellung des rothen Farbstoffs aus Ochsen gallensteinen.

Die Ochsen gallensteine werden gepulvert und durch Battist gesiebt. Dabei entsteht viel Staub, der den Arbeiter mit einer sehr hartnäckig anhaftenden gelben Farbe überzieht. Von den Luftwegen muss man ihn durch vorgebundene Tücher ausschliessen. Das Pulver wird sodann mit heissem Wasser angerührt, in derselben Weise wie Köchinnen das Mehl für Teig anrühren, um zu verhüten, dass sich Staubballen bilden. Wenn alles wohl benetzt ist, giesst man eine grosse Menge heissen Wassers zu, unter starkem Rühren und lässt dann mehrere Tage stehen. Man giesst sodann die über dem Absatz stehende Flüssigkeit ab. Wenn man nicht den

Wasserauszug der Gallensteine untersuchen will, ist es nicht der Mühe werth, diese Flüssigkeit, die ohne umständliche Behandlung nicht klar erhalten wird, noch weiter auf kleine darin suspendirte Menge Farbstoffs zu bearbeiten. wäscht das Pulver dann weiter durch Auf- und Abgie- von Wasser, bis man es auf ein Filter bringt und durch colation rein wäscht. Der Brei wird sodann in eine Flasche gebracht und mit einer grossen Quantität starken Alkohols im Wasserbade digerirt und gekocht. Der Alkohol zieht eine freie Gallensäure, ein Kalksalz derselben und wenig saure Salze, selten etwas Cholesterin aus. Das erschöpfte Pulver wird jetzt mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, wobei man die Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bemerkt. Es ist besser, die Salzsäure ein wenig lang einwirken zu lassen, als ihre Lösungskraft durch Erhitzen zu vermehren. Man wäscht durch Decantation, zuerst auf dem Filter aus und behandelt nun das Pulver zum zweiten Mal mit Alkohol. Dieser zieht jetzt nur sehr wenig Gallensäure, aber einen braunen Farbstoff aus, der offenbar durch die Salzsäure frei gemacht worden ist. Nach vollständiger Erschöpfung mit Alkohol kann man noch mit Aether ausziehen, der indessen, wenn die früheren Operationen richtig ausgeführt worden waren, nur wenig löst. Nach dem Trocknen ist das Gallensteinpulver schön rothgelb. Es wird jetzt mit Wasser und salzsäurefreiem Chloroform gekocht, worin man für gehörige Verdichtung des verdampfenden Chloroforms Sorge tragen muss. Man kann nun die Chloroformlösung abfiltriren, den Rückstand vom Filter wieder in die Flasche bringen und von neuem mit Chloroform kochen. Dabei gehen jedoch grosse Mengen Chloroform verloren. Man kann die Masse in einen sogenannten Erschöpfer bringen, welcher aber alsdann den Vortheil, das Chloroform mit dem Pulver kochen zu können. Am vortheilhaftesten ist folgende Methode. Die durch Kochen erhaltene Lösung lässt man mit dem Pulver in der verschlossenen Flasche stehen, bis es steigt. Das Pulver in der verschlossenen Flasche steigt alles Pulver auf die Oberfläche; die klare Lösung liegt auf dem Boden. Diese zieht man nun mit einer auf den Boden reichenden, mit einem Korken

andere Flasche befestigte Heberöhre in diese zweite, durch Saugen etwas von Luft entleerte Flasche ab. Durch Filtration wird die Flüssigkeit vollständig rein erhalten. Von der rothen Lösung wird das meiste Chloroform abdestillirt. Der rothe, hier und da grün gefärbte Rückstand wird auf ein Filter gebracht und mit Chloroform gewaschen, bis er roth ohne Beimischung von Grün erscheint, und das Chloroform nur noch gelblichröthlich gefärbt abfließt. Die dunkel-, beinahe schwarzgrün gefärbte Mutterlauge wird nach dem Einengen mit Alkohol versetzt und das rothe, sehr fein vertheilte gefällte Bilirubin abfiltrirt und mit Alkohol rein gewaschen. In der Alkohol-Mutterlauge bilden sich leicht Krystalle. Der so erhaltene Farbstoff erscheint prächtig roth, dem durch Erhitzen des Nitrats erhaltenen Quecksilberoxyd zum Verwechseln ähnlich. Absoluter Alkohol und Aether ziehen daraus nichts Fremdartiges und nur Spuren des Farbstoffs aus. Doch kann man ihn zur Vorsicht durch nochmalige Lösung in Chloroform und Fällung der concentrirten Lösung durch absoluten Alkohol reinigen.

Wenn das Chloroform wiederholt auf das Gallensteinpulver eingewirkt hat, kommt ein Zeitpunkt, wo es nur noch wenig löst. Man trocknet alsdann das Pulver und behandelt es wieder mit Salzsäure, um dann abermals mit Chloroform zu extrahiren. Doch habe ich auch vortheilhaft mit einer alkoholischen Lösung von kaustischem Kali gearbeitet. Der Farbstoff löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe und die Lösung kann leicht von den zurückbleibenden voluminösen Unreinigkeiten abfiltrirt werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure setzt sich der rothe Farbstoff in voluminösen Flocken ab. Er wird möglichst schnell von der viel grünen Farbstoff in Lösung haltenden Flüssigkeit abfiltrirt und dann entweder in absoluten Alkohol oder in Chloroform gebracht. In Alkohol muss er erwärmt und dann filtrirt und gewaschen werden. Mit Chloroform braucht man ihn nur zu schütteln, um, was nicht gelöst wird, als gelbes Pulver auf einem Filter sammeln zu können. Doch färbt sich das Pulver an der Oberfläche schnell grün, und muss alsdann noch mit Alkohol unter Erwärmen behandelt werden. Die dunkelgrüne Chloroform-

Lösung muss nach dem Concentriren mit Alkohol gefällt werden, um den Rest des rothen Farbstoffs zu erhalten. Aus der Mutterlauge erhält man viel grünen Farbstoff, aus der ersten salzsauren alkoholischen Lösung leicht durch Fällen mit Wasser.

3) Physische und chemische Eigenschaften des Bilirubins oder Cholephäins.

Vor der Entdeckung des Gebrauchs des Chloroform als ein Lösungsmittel für diesen Farbstoff hatte man nur braune Modificationen desselben erhalten und Biliphäin oder Cholephäin benannt. Nachdem indessen der rothe Farbstoff vermittlest Chloroform erhalten worden war, nahm man allgemein an, dass die braune Farbe früherer Präparate ein Zeichen ihrer Unreinheit gewesen sei. Der rothe Farbstoff, unter dem Namen Bilirubin oder Cholerythrin, wurde für die einzige Form von reinem Gallenfarbstoff gehalten. In zahlreichen Operationen, welche ich behufs der Isolirung des reinen Gallenfarbstoffs unternahm, erhielt ich stets zwei Modificationen, die sich zwar chemisch gleich verhielten, wovon jedoch die eine rothbraun, die andere rein roth wie Quecksilberoxyd war. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass der dunkelbraunrothe Farbstoff aus zahllosen krystallinischen Partikelchen mit vielen vollständigen Krystallen bestand. Das Bilirubin dagegen bestand beinahe ganz aus kleinen amorphen Körnchen; nur wenn es mit Alkohol gefällt worden war, enthielt es kleine gelbe rhombische Prismen. Diese eine Mischung aus einer gesättigten Chloroformlösung, Cholephäins und absoluten Alkohol bestehend, aus der erste Niederschlag vom Bilirubin durch das Filter abgeseiht worden war, stehen, und setzte ich allmählich mehr Chloroform zu, so erhielt ich allmählich einen zweiten, mehr aus amorphen, halb krystallinischen braunen halb aus Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich durch Schlämmen mit Alkohol, in dem sie sich auflösen, trennen lässt, von dem länger suspendirt bleibenden Bilirubin trennen lassen.

Die so isolirten Krystalle hatten eine dunkle

Farbe und ihre Oberflächen reflectirten das Licht mit purpur- und stahlblauem Glanze. Unter dem Mikroskop waren sie so gut als undurchsichtig; dünne Blättchen, welche gerade etwas Licht durchliessen, waren röthlich oder roth; die allerdünnsten indessen, deren sehr wenige vorhanden waren, sandten gelbes Licht ins Auge. Die Krystalle waren meist $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ Zoll lang, $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{30}$ Zoll breit und ihr dritter Durchmesser war vielleicht von $\frac{1}{100}$ Zoll bis zu unmessbarer Dünne. Ihrer Form nach gehörten sie zum rhombischen System und waren theils einfache Prismen mit beinahe rechten Winkeln der grössten Flächen oder mit sehr spitzen und stumpfen Winkeln, theils complicirte, indem ein zweites Prisma die spitzen Ecken der Krystalle abschnitt.



Typische Formen von Cholephäin-Krystallen.

Die kleinsten Bilirubin-Krystalle zeigten dieselbe Gestalt und gelbe Farbe. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren konnte die rothe Modification stets theilweise in die braune verwandelt werden. Es ist daher klar, dass das krystallisirte oder krystallinische purpurbraune Cholephäin oder Biliphäin nur ein anderer Aggregatzustand des amorphen rothen Bilirubins oder Cholerythrins ist. Ich werde daher in der Folge Cholephäin und Bilirubin als chemisch identisch betrachten, füge aber hinzu, dass wenn in der Beschreibung eines Processes der eine oder andere Name gebraucht wird, die dadurch bezeichnete Modification für den Process benutzt worden ist.

Der frisch rothe, fast etwas orange gefärbte Farbstoff nimmt allmählich eine braune Farbe an, wenn er bei Ausschluss aller Feuchtigkeit dem Lichte ausgesetzt wird. Im

200 Thudichum: Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

Innern bleibt das Pulver lange Zeit unverändert. Kocht man es mit Wasser während einiger Zeit, so nimmt es dieselbe braune Farbe an.

In Wasser ist der Stoff ganz unlöslich, wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol, mit gelber Farbe; filtrirt man diese Lösung durch Papier, so bleibt der Farbstoff der ersten Portionen der Lösung an den Papierfasern haften und der Alkohol fliesst beinahe farblos ab. In Aether ist er wenig löslich, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff und in Benzol. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, wovon 1000 Theile 586 Theile daher einen Theil Bilirubin lösen. Die Sonnenstrahlung ist prächtig dunkelroth gefärbt. Die Sonnenstrahlung verfärbt diese Lösung zu Braun und Schwarz, wahrscheinlich durch Bildung von Salzsäure. Der Zusatz von wässriger Salzsäure bringt einen Niederschlag in der Lösung hervor. Leitet man indessen trockenes Salzsäuregas in die Lösung zur Sättigung, und destillirt alsdann Chloroform und vollständig ab, so bleibt eine Mischung von zwei grünen Körpern übrig, die sich nicht durch Alkohol trennen lassen, beide löslich sind, wohl aber durch Aether, worin nur einer löslich ist, trennen lassen. Das Bilirubin geht ganz in neuen Verbindungen über.

4) Elementar-Bestandtheile des Cholephäins

Bilirubin, das nach der obigen Beschreibung zu erhalten war, und in der Leere getrocknet worden war, verlor noch Wasser bei 100°C. und blieb dann bei einer Temperatur von 120—130° von stätigem Gewichte, doch wurde es dunkler.

Bei der Elementaranalyse gab es die folgenden Resultate:

- I. 0,2564 Grm. Bilirubin enthielten 0,1693 C. und 0,0871 H. = 66,02 p.C. C. und 5,978 p.C. H.
- II. 0,2096 Grm. bei 110°C. getrocknet, gaben 0,1396 C. und 0,0561 H. = 66,41 p.C. C. und 5,95 p.C. H.
- III. 0,2341 Grm. gaben 0,5632 Grm. CO₂ und 0,1157 Grm. H₂O = 66,41 p.C. C. und 5,95 p.C. H.
- IV. 0,5105 Grm. Bilirubin im Wasserbade b

trocknet, wurde mit Kupferoxyd, zuletzt im Kohlensäurestrom verbrannt, nachdem die Röhre durch Kohlensäure von Luft befreit worden war. Es wurden 40,5 CC. Stickstoff erhalten.

Temperatur 21° C. Barometer 762,00 Mm. $\frac{40,5 (762 - 18,495)}{760 \times 1,07686}$

$\times 0,0012565 = 0,046226$ oder 9,05 p.C. N.

V. 0,5605 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Nach Erhitzen des Platins blieben 0,375 Grm. Pt, gleich 0,5319 Grm. Stickstoff oder 9,49 p.C. N.

VI. Das Bilirubin, von welchem das Material für die vorgehende Analyse genommen worden war, wurde in einer alkoholischen Lösung von äusserst reinem kaustischen Kali aufgelöst und nach dem Filtriren in zwei aufeinanderfolgenden Abtheilungen durch Salzsäure aus der Flüssigkeit gefällt. Die erste Portion wurde mit Alkohol gewaschen und in der Leere getrocknet. Sie hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand, hatte eine braunrothe Farbe und bestand in harten Körnern. Die Dichte der Substanz war viel grösser als die des aus Chloroform abgesetzten Bilirubins. Es wurde im Dampföfen getrocknet.

0,4925 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Die Operation hinterliess 0,3065 Pt, gleich 8,82 p.C. Stickstoff. In dieser Analyse erschien eine ungewöhnliche Menge flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Nimmt man das krystallisirte Platinsalz, welches vom Filterpapier abgeschabt wurde, allein in Rechnung und lässt eine äusserst geringe Menge Platin, welche am Papier hing, ausser Betracht, als wahrscheinlich nur mit oxydirtem Kohlenwasserstoff verbunden, so erhält man für Stickstoff 8,3 p.C., oder das Mittel der beiden Bestimmungen ist 8,56 p.C. Aus den nachstehenden Daten lässt sich nun die empirische Formel des Bilirubins genügend berechnen.

Vergleich der Empirie und Theorie der Elementar-Zusammensetzung des Cholephäins.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Ö	66,02	66,41	65,61	—	—	—	66,01
H	5,97	6,13	5,95	—	—	—	6,01
N	—	—	—	9,05	9,49	8,56	9,03
Ö	—	—	—	—	—	—	18,95
							100,00

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{29}H_{18}NO_2$, deren Theorie mit obigen Thatsachen folgendermassen sich vergleicht:

Atom	At.-Gew.	Theorie in 100	Mittel der Analysen
C_{29}	108	66,26	66,01
H_{18}	9	5,52	6,01
N	14	8,59	9,03
O_2	32	19,63	18,95
	163	100,00	100,00

Dass obige Formel die richtige, und dass 163 das wirkliche Atomgewicht des Cholephäins oder Bilirubins ist, werde ich in dem Folgenden durch eine lange Reihe merkwürdiger Verbindungen, sowie durch mehrere interessante Umwandlungen dieses Stoffes unter dem Einfluss verschiedener Säuren und Alkalien näher beweisen.

5) Verbindungen des Bilirubins mit Ammonium, Kalium und Natrium.

A. Bilirubin-Ammonium.

Wenn trockenes Ammoniakgas über trockenes Bilirubin geleitet wird, findet keinerlei Wirkung statt. Eine gesättigte wässrige Lösung von Ammoniak verbindet sich jedoch leicht mit dem Bilirubin, und bildet eine dunkelrothe voluminöse Masse. Wenn diese Verbindung in einem Apparat mit durchstreichender, zuerst kalter, dann auf $100^\circ C$. erhitzter Luft getrocknet wird, so verliert sie alles Ammoniak, und der ursprünglich rothe Farbstoff bleibt als eine grünlichbraune glänzende, brüchige Masse zurück.

1,8483 Grm. Bilirubin, welche im trockenen Apparat selbst mit flüssigem Ammoniak gesättigt worden waren, hinterliessen nach langer Einwirkung des Luftstroms bei $100^\circ C$. 1,8589 Grm. braunrothen Farbstoff, bestehend aus Bilirubin, dem eine Spur Biliverdin anhing. Es konnten desshalb nur 0,0106 Grm. Ammoniak zurückgehalten oder Sauerstoff aus der vorüberstreichenden Luft absorbiert worden sein. Die hypothetische Formel $C_{29}H_{18}(NH_4)NO_2 + H_2O$ hätte eine Gewichtszunahme des Bilirubins von 0,41 Grm. erfordert.

In verdünntem wässrigen Ammoniak ist das Bilirubin leicht mit gelblichrother Farbe löslich, und fällt auf Zusatz

ner Säure beinahe unverändert nieder. Im Falle das Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so ist das Bilirubate ein neutrales und aus seiner Lösung fallen die neutralen Salze des Calciums und Baryums neutrale Erdsalze des Bilirubins. Wenn hingegen das Ammoniak vollständig mit einem vorgesehenen Ueberschuss von Bilirubin gesättigt worden ist, so fallen die neutralen Erdsalze halbsaure oder Sesquisalze. Aus dieser neutralen Ammoniaklösung fällt Silbernitrat das einfach geräusserte neutrale Cholephäinsilber; aus der alkalischen Lösung hingegen, aus welcher Erdsalze neutrale Verbindungen fallen, wird durch Silber- und Bleisalze basisches Cholephäinat niedergeschlagen.

Das Bilirubinammonium ist leicht löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether.

B. Bilirubin-Kalium und Natrium.

Bilirubin löst sich leicht in den fixen kaustischen Alkalien, und bei augenblicklicher Neutralisation dieser Lösung mit Säuren fällt es in rothen oder grünlichen Flocken nieder. Hat man die Lösung erwärmt oder gekocht, so ist der Niederschlag stets grün. In einer alkoholischen Lösung von Kali löst es sich mit bräunlichrother Farbe auf, und wird daraus durch Salzsäure in braunen voluminösen Flocken wieder gefällt, welche sich leicht mit Alkohol rein waschen lassen und in Chloroform löslich sind. Aller gebildete grüne Farbstoff bleibt in der sauren alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Die Kaliumverbindung ist unlöslich in Aether, weniger löslich in concentrirter kaustischer Kalilösung als in Wasser, und durch Ueberschuss von dicker Lauge aus concentrirter Lösung fällbar, und unlöslich in Chloroform. Aus einer Lösung von Bilirubin in Chloroform kann aller Farbstoff durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Kali- oder Ammoniaklauge zugesetzt ist, entfernt werden. Wenn eine Lösung in einem der fixen Alkalien während einiger Zeit in einer offenen Schale erwärmt und in einer Flasche mit Luft geschüttelt wird, oder Luft vermittelst eines Wasserblasebalgs hindurch geleitet wird, so wird das Bilirubin bei genügender Dauer der Einwirkung vollständig in Biliverdin verwandelt. Natriumlösungen verhalten sich wie die

204 Thudichum : Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.
des Kaliums. Auch kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, nur langsamer.

6) Verbindungen des Cholephäins mit Silber.

A. Neutrales einfach gewässertes Silber-Cholephäinat.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cholephäin, welche durch Digestion eines Ueberschusses von Cholephäin mit wässerigem Ammoniak bereitet worden war, wurde mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag hatte eine röthlich-braune Farbe und wurde nach genügendem Auswaschen mit Wasser in der Leere über Schwefelsäure getrocknet. Alles Licht ward während des Trocknens von der Verbindung abgehalten.

a) 0,3207 Grm. nach dem Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Ammoniaknitrat hinterliessen 0,1207 Silber, gleich 37,63 p.C. Ag.

b) 0,2545 Grm. nach Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Salpetersäure hinterliessen 0,0953 Silber oder 37,52 p.C. Ag.

c) 0,293 Grm. verbrannt und mit ein wenig Salpetersäure behandelt hinterliessen 0,1085 oder 37,03 p.C. Ag.

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 37,39 p.C. Ag. Wenn man nun in Betracht nimmt, dass die Analysen des Cholephäins oder Bilirubins zur empirischen Formel $C_{10}H_{10}NO_2$ führen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die in den oben beschriebenen Silbersalze enthaltene Menge Silber genau derjenigen entspricht, welche eine neutrale, einfach gewässerte Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}NO_2 \cdot AgNO_3$ erfordert. (anomal*) auch immer ein Silbersalz sein möge, es ist jetzt gewiss, dass die Elementarzusammensetzung und das Molekül des Cholephäins durch die Formel $C_{10}H_{10}NO_2$ ausgedrückt wird.

*) Der Leser wird hier an die Hippursäure erinnert, deren Salz auch 1 Atom Krystallwasser enthält. Dieser merkwürdige Stand gab vor Jahren zu einer Controverse über das Atomgewicht der Hippursäure Veranlassung, welche durch Liebig endgültig entschieden wurde.

Vergleich der Theorie und Empirie des im Vacuo getrockneten Silber-Cholephäinats.

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef.			Mittel
			a.	b.	c.	
C ₉	108	37,50	—	—	—	—
H ₁₀	10	3,47	—	—	—	—
Ag	108	37,50	37,63	37,52	37,03	37,39
N	14	—	—	—	—	—
O ₃	48	—	—	—	—	—
	288					

B. Basisches wasserfreies Silber-Cholephäinat.

Eine kleine Menge Cholephäin, welche wiederholt durch Lösen in Chloroform und in alkoholischer Kalilösung gereinigt worden war, wurde in Ammoniak gelöst und mit Silber- salpeter gemischt. Da kein Niederschlag erschien, so wurde mehr Silberlösung zugesetzt und das ganze dann mit Salpeter- säure bis beinahe zur Neutralität abgestumpft. Der jetzt er- scheinende Niederschlag liess die Flüssigkeit farblos; er wurde mit Wasser gewaschen und in der Leere getrocknet.

a) 0,5495 Grm. nach vollständigem Trocknen in der Leere über Schwefelsäure, wurden im Dampfschrank getrocknet und später im Luftbad bei Temperaturen, welche von 90° C. all- mählich auf 135° C. stiegen. Das Gewicht der Substanz fiel dabei nur auf 0,543, also um eine ziemlich unbedeutende Menge. Nach dem Verbrennen blieben 0,3085 Grm. Silber oder 56,81 p.C.

b) 0,179 Grm. ebenfalls über Schwefelsäure unter der Luft- pumpe getrocknet, aber dann nicht weiter auf höhere Tempe- raturen erwärmt, hinterliessen 0,1 Silber, oder 55,86 im Hun- dert. Berechnet man das in der ersten Analyse a) erhaltene Silber als Hundertheile der durch die erste Wägung vor dem Erhitzen in Wasser und Luftbad erhaltenen Menge Salz, näm- lich 0,5495, so erhält man 56,14 p.C. Silber.

Es ist auf diese Weise ermittelt, dass das Cholephäinsilber in freiem Ammoniak löslich ist, und dass wenn diese Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Silbersalpeter auf einen gewissen an Neutralität gränzenden Alkalitätsgrad herab- gestimmt wird, das basische Salz niederfällt. Seine Theorie leitet sich aus den über das freie und mit einfach Silber ver-

bundene Cholephäin bekannten Thatsachen her und wird durch die Analysen bestätigt; seine Formel ist $C_9H_7Ag_2NO_2$. In dieser Verbindung sind daher zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber ersetzt. Ich werde später eine analoge Bleiverbindung beschreiben, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch ein didynamisches Atom Blei ersetzt sind. Die Formel ist $C_9H_7PbNO_2$, und sie ist eine wesentliche theoretische Stütze für die Annahme, dass das oben beschriebene basische Silbersalz eine wirkliche feste Verbindung und nicht nur eine zufällige Mischung sei.

Vergleich der Theorie und Empirie des basischen Cholephäins.

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef.			Mittel
			a. s.	b.	c.	
C_9	108	28,69	—	—	—	—
H_7	7	1,85	—	—	—	—
Ag_2	216	57,29	56,81	56,41	55,86	56,27
N	14	—	—	—	—	—
O_2	32	—	—	—	—	—
377						

7) Ueber die Cholephäinate des Baryums und Calciums.

A. Neutrales Cholephäin-Baryum.

Eine ammoniakalische Lösung des Cholephäins, Ueberschuss von Ammoniak enthielt, wurde durch Baryum gefällt. Der dunkel grünlichbraune Niederschlag wurde gewaschen, bis die Filtrate frei von Baryum waren. Die Filtrate waren alle etwas grün gefärbt und setzten bei Zugabe von Salzsäure grüne Flocken ab. Die Verbindung wurde bei 100° C. getrocknet und bildete ein dunkelbraunes Pulver.

a) 0,4445 Grm. wurden über der Gebläseflamme verbrannt und der Rückstand mit Schwefelsäure eingeäschert. 0,2085 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1175 oder 27,56 p.C. Ba.

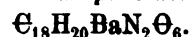
b) 0,415 Grm. verbrannt u. s. w. liessen 0,1175 oder 27,55 p.C. Ba.

c) 0,328 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt. 0,1175 Wasser und 0,5362 Kohlen säure, gleich 44,58 p.C. C.

Diese Thatsachen entsprechen den Anforderungen.

Theorie einer dem neutralen Silbersalz genau analogen Baryumverbindung, in welcher ein zweidynamisches Atom Baryum, zwei Moleküle Cholephäin durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff in jedem derselben zusammenschweisst; ausserdem treten zwei Moleküle Wasser in die Verbindung ein.

Vergleich der Theorie und Empirie des Baryumcholephäinats,



Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef.		
			a.	b.	c.
C_{18}	216	43,46	—	—	44,58
H_{20}	20	4,02	—	—	3,98
Ba	137	27,56	27,56	27,55	—
N_2	28	—	—	—	—
O_6	96	—	—	—	—
		497			

B. Halbsaures Baryum-Cholephäinat oder Sesquicholephäinat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Fällen einer durch Digeriren mit Ueberschuss von Cholephäin vollständig neutralisirten Lösung mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol digerirt, gekocht und gewaschen, bis derselbe farblos ablief, und zuletzt im Dampfschrank getrocknet. Er behielt eine braunrothe Farbe, nach dem Pulvern jedoch nahm er während des Trocknens an der Oberfläche eine dunkelbraune Farbe an. Er wurde bei 100° getrocknet, bis er constant blieb, und dann bei 100° C.

a) 0,6552 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen und Behandeln mit H_2SO_4 0,2297 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 20,66 p.C. Ba.

b) 0,3703 Grm. liessen 0,1294 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,0761 Grm. oder 20,60 p.C. Ba.

c) 0,1868 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,0783 Wasser und 0,3528 Kohlensäure, entsprechend 51,50 p.C. O und 4,65 p.C. H.

d) 0,3567 Grm. lieferten 0,1316 H_2O und 0,6509 CO_2 , entsprechend 49,76 p.C. O und 4,098 p.C. H.

In dieser Analyse zersprang die Röhre am Ende der Operation, als das Kali in die Sicherheitsblase des Apparats zurückstieg, so dass das Residuum an Kohlensäure und Wasser nicht ausgesogen werden konnte. Uebrigens zeigen diese

Analysen ganz klar, dass in diesem Cholephäinat ein Atom Baryum mit drei Molekülen Cholephäin verbunden ist.

Wenn wir zu dem oben beschriebenen zweifach gewässerten neutralen Baryumcholephäinat ein Molekül Cholephäin hinzufügen, wie hier

1 Baryum-Cholephäinat, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6 = 497 \text{ At. Gew.}$
 1 Cholephäin, $\text{C}_9\text{H}_9 \quad \text{NO}_2 = 163 \text{ At. Gew.}$
 so erhalten wir $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BaN}_3\text{O}_8 = 660 \text{ At. Gew.}$

Die Analysen der oben beschriebenen Verbindung entsprechen nun dieser Theorie ganz vollständig.

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef.				Mittel
			a.	b.	c.	d.	
C_{27}	324	49,09	—	—	51,50	49,76	50,63
H_{29}	29	4,39	—	—	4,65	4,09	4,37
Ba	137	20,75	20,66	20,60	—	—	—
N_3	42	—	—	—	—	—	—
O_8	128	—	—	—	—	—	—
	660						

Durch nachstehende Zusammenstellung werden die Unterschiede in der Zusammensetzung des neutralen und des halbsauren Baryumcholephäinats recht anschaulich gemacht.

Neutrales Baryum-Cholephäinat, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6$			Halbsaures Baryum-Cholephäinat, $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BaN}_3\text{O}_8$		
Atom-Gewicht = 497.			Atom-Gewicht = 660.		
Symbole	Theorie	Gef.	Symbole	Theorie	Gef.
C	43,46	44,58	C	49,09	50,63
H	4,02	3,98	H	4,39	4,37
Ba	27,56	27,55	Ba	20,75	20,66

C. Neutrales Cholephäinat des Calciums.

Der Ueberschuss des Cholephäins, welcher zur Reinigung der für die Gewinnung des neutralen Silber bestimmten Ammoniaklösung verwendet, dabei ungelöst ben und auf dem Filter gesammelt worden war, einem gelinden Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst, Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag war roth.

100 o. C. getrocknet die folgenden Resultate bei der Kalks mit kohlensaurem Ammonium, liessen saures Calcium, oder 9,63 p.C. Ca.

b) 0,767 liessen beim Verbrennen 0,1895 kohlensaures Calcium, oder 9,88 p.C. Ca.

c) 0,418 nach dem Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure liessen 0,141 schwefelsaures Calcium oder 9,92 p.C. Ca.

d) 0,522 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,237 Wasser, oder 0,0263 H, gleich 5,04 p.C. H, und 1,002 CO_2 , gleich 0,27327 C oder 52,35 p.C. C. Die Röhre brach am Ende der Verbrennung, als eben Luft hindurchgesogen wurde.

e) Von einem zweiten Präparate wurden 0,438 verbrannt und liessen 0,073 kaustischen Kalk, die in Gyps umgewandelt 0,1645 wogen und somit 11,02 p.C. Ca entsprachen.

f) 0,411 Grm. liessen 0,0675 kaustischen Kalk, später 0,146 schwefelsaures Calcium, oder 10,44 p.C. Ca.

g) 0,3235 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0,1465 H_2O , gleich 0,016277 oder 5,03 p.C. H, und 0,652 Grm. CO_2 oder 0,17781 Grm., gleich 54,96 p.C. C.

h) 0,346 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0,145 H_2O und 0,6885 CO_2 , gleich 54,26 p.C. und 4,65 p.C. H.

Die von diesen Daten abgeleitete Formel führt zu einem neutralen Calciumcholephäinat $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CaN}_2\text{O}_6$, welches in jeder Beziehung der oben beschriebenen Baryumverbindung analog ist. Auch in ihm müssen wir die Existenz von 2 Mol. Wasser annehmen, welche durch eine Temperatur von 100° nicht ausgetrieben werden.

Folgender Vergleich der Theorie dieser Verbindung mit den analytischen Daten wird die Richtigkeit dieses Schlusses leicht anschaulich machen.

Theorie			Gef.			
Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	a.	b.	c.	d.
C_{18}	216	54,00	—	—	—	52,35
H_{20}	20	5	—	—	—	5,04
Ca	40	10	9,63	9,88	9,92	—
N_2	28	—	—	—	—	—
O_6	96	—	—	—	—	—
	400					

Gef.				
	e.	f.	g.	h.
C	—	—	54,96	54,26
H	—	—	5,03	4,65
Ca	11,02	10,44	—	—
				Mittel
				53,86
				4,9
				10,17

D. Halbsaures Cholephäinat oder Sesquicholephäinat des Calciums.

Zuerst unter allen Cholephäinverbindungen hatte ich ein Barytsalz dargestellt, welches die Analyse als ein Sesquisalz herausstellte. Das neutrale Calciumsalz wurde zunächst erhalten und so die Existenz von zwei Classen von Salzen entdeckt, den neutralen und halbsauren. Die Richtigkeit des ersten Schlusses wurde nun durch den Versuch, ein neues Baryumsalz zu erhalten, geprüft und bewiesen. Es war nun nur noch erforderlich, ein halbsaures Cholephäinat des Calciums darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine neutrale Lösung von Bilirubin mit Chlorcalcium gefällt, gewaschen und getrocknet.

a) 0,414 Grm. dieses Cholephäinats wurde im Platintiegel mit Hülfe der Gebläseflamme verbrannt und geglüht. Es hinterblieben 0,0455 Calciumoxyd, entsprechend 0,0325 Grm. oder 7,85 p.C. Ca. Beim Zusatz von Schwefelsäure fand etwas Aufbrausen statt, welches die Gegenwart von etwas Kohlensäure anzeigte. Nach Erhitzen zur Weissgluth blieben 0,009 Grm. CaSO_4 , entsprechend 0,02911 Grm. oder 7,0332 p.C. Ca.

b) 0,4175 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0433 CaO und später 0,0965 Grm. Gyps oder 6,79 p.C. Ca.

c) 0,173 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,0896 H_2O und 0,383 CO_2 , gleich 60,37 p.C. C und 5,74 p.C. H.

Die Verbindung ist demnach dem bereits beschriebenen halbsauren Baryumcholephäinat analog und hat die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{CaN}_3\text{O}_8$. Mit dieser Ansicht stimmen die Resultate der Analysen wie folgt.

	Theorie		Experimente		
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.
C_{27}	324	57,54	—	—	60,37
H_{29}	29	5,15	—	—	5,74
Ca	40	7,1	7,03	6,79	—
N_3	42	—	—	—	—
O_8	128	—	—	—	—
	563	—	—	—	—

Durch die nachfolgende Zusammenstellung werden die Unterschiede in der Zusammensetzung des neutralen Calcium-

olephäinats auf der einen und des halbsauren auf der anderen Seite sehr deutlich.

Neutrales Calcium-Cholephäinat,			Halbsaures Calcium-Cholephäinat,		
$C_{18}H_{30}CaN_3O_6$.			$C_{17}H_{29}CaN_3O_6$.		
At.-Gew. = 400.			At.-Gew. = 563.		
Theorie	Gef.		Theorie	Gef.	
Ca	54	53,86	Ca	57,54	60,37
H	5	4,9	H	5,15	5,74
Ca	10	10,17	Ca	7,1	6,91

In seinen Untersuchungen über den Farbstoff menschlicher Gallensteine stellte Städeler eine Calciumverbindung des Bilirubins dar, welche ihm bei der Analyse 9,1 p.C. Calciumoxyd ergab. Von der Annahme ausgehend, dass diese Verbindung ein normales Neutralsalz sei, bestimmte er nach ihr das Molekulargewicht des Bilirubins. Er verwarf demnach seine früheren Analysen des krystallisirten Cholephäins, wie sie in Reich's Klinik der Leberkrankheiten mitgetheilt waren, sowie auch die empirische Formel $C_{18}H_9NO_4$ und substituirte $C_{32}H_{18}N_2O_6$ als die Formel des freien Bilirubins, und $C_{17}H_{17}CaN_2O_6$ als die des Calciumbilirubats (die vorstehenden drei Formeln sind in der alten Notationsweise gegeben). Da nun diese Formeln nur durch eine, hierfür ungenügende, Molekulargewichtsbestimmung durch Kalkgewicht unterstützt sind, auf der anderen Seite aber alle Analysen Städeler's über das Bilirubin und Cholephäin mit meinen Resultaten in vollständigem Einklang gebracht werden können, so kann ich nicht zögern, die Formeln, welche dieser Forscher für Bilirubin und Calciumbilirubat gegeben hat, für irrthümlich zu erklären.

Das von Städeler analysirte Bilirubat war offenbar das halbsaure Salz.

Theorie von $C_{17}H_{29}CaN_3O_6$		Städeler
	erfordert	fand
CaO	9,94 p.C.	9,1 p.C.
Ca	7,1 "	6,5 "

Mit der Formel Städeler's für das Bilirubin fallen die Formeln aller anderen von ihm beschriebenen Derivate des Gallenfarbstoffs, namentlich des Biliverdins, Biliprasins, Bilifusins und Bilihumins.

Es ist hier die Stelle die Umstände nochmals hervorzuheben, unter welchen das Cholephäin halbsaure, neutrale oder basische Verbindungen bildet. Eine wässrige Ammoniaklösung, welche mit Cholephäin im unlöslichen Ueberschuss digerirt und gesättigt worden ist, giebt beim Zusatz von Neutralsalzen der Metalle die halbsauren Salze. Es ist desshalb das Ammoniaksalz in der Lösung möglicherweise selbst ein Sesquisalz. Aus etwas alkalischen Lösungen fallen Erdsalze die neutralen Verbindungen; aus ebenso stark oder vielleicht noch stärker alkalischen Lösungen werden die basischen Silber- und Bleisalze durch angemessenen Zusatz eines Ueberschusses von Metallsalz niedergeschlagen.

8) Halbsaures Zink-Cholephäinat.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cholephäin wurde mit schwefelsaurem Zink gefällt. Der röthlich braune Niederschlag konnte leicht gewaschen werden und war ganz unlöslich in Wasser. Nach dem Trocknen bei 100° C. ergab er bei der Analyse die folgenden Resultate.

a) 0,3235 Grm. wurden verbrannt und nachdem alle flüchtigen Producte weggetrieben waren, mit etwas Schwefel behandelt und in einer Wasserstoffatmosphäre in einem verschlossenen Tiegel geglüht. Der Deckel zerbrach während der Operation und das Zink wurde als Oxyd bestimmt. 0,045 Grm. Oxyd wurden erhalten, welche eine Spur Schwefel enthielten. Die Menge entsprach 12,03 p.C. Zn.

b) 0,447 Grm. wurden geglüht und der kohlige Rückstand mit etwas Salpetersäure behandelt. Zuletzt blieben 0,063 Grm. Zinkoxyd übrig, welche 11,30 p.C. Zn entsprachen.

Nach diesen Daten ist es klar, dass das Zinkhalbsauren Salzen des Baryums und Calciums analogen zusammengesetzt ist, wie folgt.

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1 neutrales Zinkcholephäinat | $C_{18}H_{16}ZnN_2O_9$ |
| 2 Wasser | H_2O |
| 1 Cholephäin | $C_9H_8O_2$ |
| 1 Mol. halbsaures Zn Choleph. | $C_{27}H_{24}ZnN_2O_{18}$ |

Mit dieser Auffassung harmoniren die Resultate

	Theorie		Gef.	
	der Atome	p.C.	a.	b.
C ₄₇	324	—	—	—
H ₈₀	29	—	—	—
Zn	65	11,05	12,03	11,30
N ₂	42	—	—	—
Θ ₄	128	—	—	—
	588			

Ein neutrales Cholephäinat von der Formel C₄₇H₈₀ZnN₂Θ₄
l. Gew. = 389 hätte 16,70 p.C. Zn erfordert.

9) Basisches Blei-Cholephäinat.

Zu einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin, welche, wohl sie kein Bilirubin mehr auflöste, nach Ammoniak und eine alkalische Reaction besass, wurde ein grosser Ueberschuss von Bleizuckerlösung gesetzt. Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet.

a) 0,636 Grm. verbrannt und mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt, liessen 0,429 Schwefelblei. Dieses wurde oxydirt und lieferte 0,4 geschmolzenes Bleioxyd, entsprechend 1,3713 Grm. oder 58,38 p.C. Pb.

b) 0,6856 Grm. verbrannt und mit Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, gab 0,429 Grm. Schwefelblei; dieses nach vollständiger Oxydation und Schmelzung liess 0,428 Bleioxyd, gleich 0,39729 Grm. oder 57,91 p.C. Pb.

Diese Verbindung kann als ein basisches Cholephäinat oder als Cholephäin aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweidynamisches Atom Blei ersetzt sind.

	Theorie		Gef.	
	der Atome	p.C.	a.	b.
C ₄₇	108	29,34	—	—
H ₇	7	1,9	—	—
Pb	207	56,25	58,38	57,91
N	14	—	—	—
Θ ₂	32	—	—	—
	368			

Diese Verbindung entspricht dem basischen Silbercholephäinat oder zweifach Silbercholephäin C₄₇H₇Ag₂NΘ₂, welches oben näher beschrieben worden ist.

II. Ueber das Cholochlorin oder Biliverdin.

1) Darstellung des Biliverdin aus Bilirubin.

Bilirubin wird in Aetzkali gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, bis sie in dünnen Schichten vollkommen grün erscheint. Da dieser Process zwei oder drei Wochen in Anspruch nehmen kann, so ist es vorzuziehen, die Reaction durch Erhitzen der Lösung und Durchleiten eines Luftstroms zu beschleunigen. Beim Zusatz von Salzsäure setzt die Lösung grosse grüne Flocken von Biliverdin ab. Der Niederschlag wird erst durch Auf- und Abgiessen von Wasser, dann durch Waschen auf dem Filter gereinigt.

Bilirubin kann auch rasch durch Kochen mit einer alkalischen Lösung von Kupfer und weinsaurem Kali in Biliverdin verwandelt werden. Es fällt Kupferoxydul nieder und die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Zugeben von Salzsäure Biliverdin ab. Ein Theil des Kupfers verbindet sich jedoch auf eigenthümliche Weise mit einem Theil des Biliverdins und diese Verbindung kann von dem freien Biliverdin nicht leicht vollständig getrennt werden.

2) Physische und chemische Eigenschaften des Biliverdins.

Im nassen Zustande ist das Biliverdin eine voluminöse Masse von herrlich dunkelgrüner Farbe. Beim Trocknen zieht es sich zu einer harten glänzenden brüchigen Masse von vollkommen schwarzer Farbe zusammen. Sein Pulver ist sehr dunkelgrün. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Im nassen Zustande ist es leicht in Alkohol löslich, aber nach dem Trocknen ist es löslicher als in kaltem Alkohol. Erhitzen seiner concentrirten alkoholischen Lösung auf Wasserbad scheint es eine Veränderung zu erleiden und weniger löslich zu werden. Durch fortgesetzte Erhitzung giebt es eine grüne Farbe. Die Lösung giebt mit Platinechlorid und Quecksilbersublimat amorph grüne Niederschläge.

Löst man Biliverdin in Aetzkali auf und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, so verändert sich die anfangs grüne Farbe derselben allmählich in Braungrün.

Fügt man metallisches Zink zu einer Lösung von Biliverdin in Salzsäure, so verschwindet die grüne Farbe derselben nach einiger Zeit vollständig und macht einer braunen Platz.

Giebt man Natrium-Amalgam zu einer alkalischen Lösung von Biliverdin, so ändert sich die Farbe derselben bald zu gelblich braun. Zugleich setzt sich eine kleine Menge eines flockigen Niederschlags ab. Die rothbraune Farbe geht indessen beim Aussetzen an die Luft nicht wieder in die grüne über. Salzsäure fällt eine braune flockige Masse aus der Lösung.

Diese Versuche zeigen, dass durch gewöhnliche Reducionsmittel das Biliverdin nicht wieder in Bilirubin zurückgeführt werden kann.

Es wurde etwas Biliverdin in Alkohol vertheilt, und gekocht, und sodann wiederholt Jodtinctur zugegeben. Der Rückstand wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Es hinterblieb ein grünlich schwarzes Harz, welches unter Entwicklung von schwefliger Säure und anderen Zeichen der Zersetzung in Schwefelsäure löslich war.

Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem Biliverdin vertheilt ist, so erhält man Flocken von schmutzig gelber Farbe, welche in Wasser und Aether unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich sind. Leitet man wenige Blasen von Chlorgas in eine gesättigte Alkohollösung von Biliverdin, so wird die Flüssigkeit sogleich entfärbt. Beim Verdampfen des Alkohols bleiben weisslichgelbe Flocken, die in Wasser unlöslich sind und bei gelinder Hitze zu einer röthlich gelben Masse schmelzen. Sie enthalten Chlor. Behandelt man Biliverdin mit Salzsäure und kleinen allmählich zugesetzten Mengen von chloresurem Kali unter Erwärmen, so bildet sich ein gelblichweisses Harz, welches mehrere Chlorverbindungen enthält. Von diesen ist eine in Chloroform löslich, zwei sind in Alkohol löslich, keine ist löslich in Aether.

Wenn eine alkoholische Lösung von Biliverdin mit reinem

feuchten Silberoxyd gekocht wird, so wird das Biliverdin in einen purpurfarbigen Körper, das Bilipurpin, verwandelt. Dieser Stoff bleibt grösstentheils mit dem Oxyd in unlöslicher Verbindung. Ammoniak löst die Verbindung mit grüner Farbe und zugleich einen Ueberschuss von Silberoxyd auf. Salzsäure oder irgend eine andere Säure setzen das Bilipurpin in Freiheit. Nach Verdampfen des Alkohols und der Salzsäure und Ausziehen des Chlorammoniums mit Wasser, bleibt das Bilipurpin in bräunlichrothen Flocken und Massen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Vielleicht bereitet man das Purpin am besten durch Kochen der grünen Lösung mit Ueberschuss von Silberoxyd und vorsichtig Fällen alles gelösten oder unreducirten Oxyds mit Salzsäure.

Dieses Verhalten des Farbstoffs giebt eine sehr gute Reaction zur Erkennung von selbst kleinen Mengen ab. Man löst das Bilirubin oder Biliverdin in Ammoniak, setzt dann wenig Silbernitrat hinzu, mit der Vorsicht, alles Silber in der überschüssigen Ammoniak gelöst zu halten. Man kocht sodann, wobei die Lösung grün wird oder bleibt. Nach dem Filtriren vom reducirten Silber setzt man Alkohol zu der Lösung und sodann eine Säure, etwa Salzsäure. Die grüne Lösung und mit der sauren Reaction eine purpurrothe Farbe an.

Lässt man das Silberoxyd längere Zeit in Berührung mit der alkoholischen Lösung von Biliverdin, so geht die Reaction über die Bildung von Bilipurpin hinaus und die Reaction wird schwarz. Die schwarze Lösung nach Behandeln mit Ammoniak und Entfernen des Silbers durch Schwefelwasserstoff, giebt ein hellgelbes Filtrat. Nachdem aus diesem der Alkohol verdampft worden ist, bleibt ein gelber Rückstand, welcher nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bei Stehen Schwefelkrystalle absetzt. Der vom Schwefel längere Rückstand bleibt gelb und ist in Wasser etwas löslich. Die ganze Operation ist mit bedeutendem Verluste des ursprünglichen Materials verbunden. Das letzte Resultat ist ein gelblichbrauner Körper, der in rundlich krystallinisch erscheint, in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, in Aether unlöslich ist, sich in Ammoniak auflöst und daraus durch Salpeter- oder Salzsäure edergeschl.

ren wird. Durch keinen Kunstgriff kann man daraus die gewöhnlichen Reactionen auf Gallenfarbstoff erhalten. Ich werde denselben *Biliflavin* bezeichnen.

Die alkoholische Lösung des Biliverdins für sich oder nach Zusatz von Ammoniak mit Quecksilberoxyd gekocht, erleidet keine bemerkbare Veränderung. Wird die alkoholische Lösung mit Bleihyperoxyd gekocht, so verwandelt sich das Biliverdin in eine braune Materie, oder wird unlöslich, zum Theil vielleicht als Bleisalz. Mit Hyperoxyd und Ammoniak gekocht, nimmt die Lösung eine bräunlich rothe Farbe an. Kocht man jedoch die alkoholische Lösung mit Hyperoxyd und Schwefelsäure, so wird sie hellgelb und entwickelt den Geruch von Aldehyd und Essigäther. Das Biliverdin wird hierbei wahrscheinlich in Biliflavin verwandelt wie durch das Silberoxyd.

Die alkoholische Lösung des Biliverdins giebt mit vorsichtig zugesetzter Salpetersäure eine anfangs blaue, dann violette, zunächst rothe, endlich, nach langem Stehen oder Erhitzen, gelbe Lösung. Ist kein Alkohol gegenwärtig, so werden die Pigmente gefällt und ihre blaue und rothe Farbe sind viel weniger in die Augen fallend. Ehe das Pigment in die gelbe Substanz übergeht, löst es sich in der Salpetersäure auf und erleidet das Maximum seiner Veränderung. Beschleunigt man die Reaction durch Kochen, so wird viel salpetrige Säure gebildet und die Lösung setzt beim Zusatz von Wasser gelbe Flocken einer Nitroverbindung ab, die aus Alkohol krystallisirt. Die wässerige saure Lauge enthält eine fixe Säure, die mit Silberoxyd ein krystallisirtes Salz bildet.

In Kali, Natron und Ammoniak ist das Biliverdin löslich. Wenn es lange in diesen Lösungen steht oder darin gekocht wird, so wird es bräunlich und der Niederschlag hat viel von seiner Löslichkeit in Alkohol verloren. Calcium- und Baryumsalze bringen in der Ammoniaklösung keinen Niederschlag hervor.

Barytwasser bringt in einer alkoholischen Lösung von Biliverdin einen schwärzlich grünen Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung des Farbstoffs mit der Erde ist. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

218 Thudichum: *Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.*
Kalkwasser verursacht einen ähnlichen in Wasser löslichen Niederschlag.

Neutrales essigsaures Blei bringt in der alkoholischen Lösung des Biliverdins einen Niederschlag hervor, welcher in kochendem Alkohol etwas löslicher ist, als in kaltem.

Basisches essigsaures Bleioxyd verursacht eine voluminöse Fällung in der alkoholischen Biliverdinlösung; die Fällung ist so vollständig, dass das Filtrat nur eine sehr schwach grünliche Färbung besitzt.

Essigsaures Quecksilber verursacht ebenfalls einen Absatz in der alkoholischen Biliverdinlösung, welche in kochendem Alkohol ein wenig löslicher, als in kaltem zu sein scheint.

Essigsaures Kupfer fällt einen bräunlich grünen Körper und das Filtrat ist beinahe farblos.

Die Blei-, Quecksilber- und Kupferverbindungen können mit Wasser gewaschen werden, ohne sich darin zu lösen oder eine Zersetzung zu erleiden.

3) Elementar-Analysen und Theorie des Biliverdins.

Die ganze Menge von Biliverdin, welche für die folgenden Analysen benutzt wurde, war durch die Wirkung von Alkali, Luft und Zeit, ohne Hülfe von Wärme aus dem Präparat von Bilirubin gewonnen worden, dessen Analysen unter III. und IV. der Analysen des Bilirubins mitgetheilt sind und 65,81 p.C. C, 5,95 p.C. H, und 9,05 p.C. N ergeben hatten.

a) 0,2853 Grm. gaben 23,1 C.C. N. (Temp. 17° C.; Bar. 756,92 Mm.) 0,0266 Grm. oder 9,32 p.C. N.

b) 0,4413 Grm. enthielten 0,2748 C und 0,0278 H oder 63,08 p.C. C und 6,25 p.C. H.

Ein Theil des in den Analysen a) und b) benutzten Biliverdins wurde in heissem Alkohol aufgelöst, das kühlen niederfallende Product isolirt und im Vacuum getrocknet. Es ergab bei der Analyse Folgendes.

c) 0,3184 Grm. enthielten 0,1977 Grm. oder 62,09 p.C. C und 0,0195 Grm. oder 6,12 p.C. H.

Die Menge von Material, welche nach vorstehender Analyse übrig blieb, wurde ein zweites Mal in Alkohol gelöst, abgetrie-
trirt und der beim Abkühlen sich in der Flüssigkeit bildende

besatz isolirt, und darin sowohl Stickstoff als Kohlen- und Wasserstoff bestimmt.

d) 0,3423 Grm. gaben 28 C.C. Stickstoff (Temp. 21° C.; Bar. 764,033 Mm.) = 0,03204 Grm. oder 9,36 p.C. N.

e) 0,3215 Grm. enthielten 0,1998 Grm. oder 62,14 p.C. C und 0,0193 Grm. oder 6,00 p.C. H.

Zusammenstellung und Mittel der Analysen.

	a.	b.	c.	d.	e.	Mittel
C	—	63,08	62,09	—	62,14	62,43
H	—	6,25	6,12	—	6,00	6,13
N	9,32	—	—	9,36	—	9,34
Θ	—	—	—	—	—	22,10
						100,00

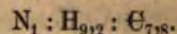
Vergleicht man diese Befunde mit den das Bilirubin betreffenden Thatsachen,

	Bilirubin		Biliverdin	
	Theorie in 100	Mittel der Analyse	Theorie	
C	66,26	66,01	62,43	63,57
H	5,52	6,01	6,13	5,96
N	8,59	9,03	9,34	9,27
Θ	19,63	18,95	22,10	21,20

so findet man, dass das Bilirubin, um in Biliverdin überzugehen, viel Kohle verloren, ein wenig Wasserstoff gewonnen, seinen Gehalt an Stickstoff etwas vergrößert und den Sauerstoffgehalt beinahe so viel vermehrt hat, als den Kohlenstoff vermindert. Nach der Theorie von Heintz war das Biliverdin ein Oxyd des Cholephäins gewesen, nach der Hypothese von Städeler ein gewässertes Oxyd. Wäre das Biliverdin ein einfaches Oxyd des Bilirubins ($C_{20}H_{19}NO_2 + \Theta = C_{20}H_{19}NO_3$), so würde es 60,33 p.C. C, 5,02 p.C. H und 7,82 p.C. N erfordern. Ein Vergleich dieser Zahlen mit denen, welche die Analysen des Biliverdins ergaben, verneinen indessen die Ansicht, dass das Biliverdin ein Oxyd des Bilirubins sei, vollständig. Die Hypothese von Städeler ist noch viel weniger anwendbar, da die Formel $C_{20}H_{19}NO_2 + \Theta + H_2\Theta$, 54 p.C. C und eine entsprechend verminderte Menge von H und N verlangt. Bestände das Biliverdin aus zwei Molekülen Cholephäin, verbunden mit einem Atom Wasser oder $2(C_{20}H_{19}NO_2) + H_2\Theta = C_{40}H_{38}N_2O_5$, so wären 62,81 p.C. C, 5,81 p.C. H und 8,13 p.C. N erforderlich. Selbst wenn die gefundene Kohlenstoffmenge

diese Annahme erlaubte, so würde doch der H- und N-Betrag dieselbe vollständig verneinen. Das Biliverdin ist weder ein Oxyd, noch ein Oxydhydrat, noch ein Hydrat des Bilirubins.

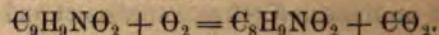
Bei der Berechnung der Formel führen die Durchschnitte der Elementaranalysen zu den Verhältnissen



Diess giebt die Formel $C_8H_9NO_2$ als die des Biliverdins. Die Analysen stimmen mit dieser Theorie wie folgt.

Atome	At.-Gew.	In 100 Th.	Mittel der Empirie
C_8	96	63,57	62,43
H_9	9	5,96	6,13
N	14	9,27	9,34
O_2	32	21,20	22,10
	151	100,00	100,00

Die Phänomene des Processes, in welchem Biliverdin gebildet wird, deuten darauf hin, dass der Sauerstoff dabei eine wichtige Rolle spielt. Derselbe kann von der Luft oder vom Kupferoxyd geliefert werden. Da nun Biliverdin vom Bilirubin elementar nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Kohlenstoff verschieden ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass es seine Bildung der durch folgende Formel ausgedrückten Reaction verdankt.



Ein Molekül Bilirubin nimmt zwei Atome Sauerstoff auf und bildet ein Molekül Biliverdin und ein Molekül Kohlensäure.

4) Verbindung des Biliverdins mit Calcium.

Eine concentrirte Lösung des Biliverdins in Alkohol wurde mit Kalkwasser gefällt. Eine grosse Menge der Kalklösung war erforderlich, um alles Biliverdin zu verbinden, so dass die Lösung sehr wässerig wurde und durch viel in Lösung gebliebenes Biliverdin sehr grün blieb. Nach dem Filtriren war der Niederschlag in Alkohol unlöslich und wurde damit gewaschen. Er wurde im Dampfoden und zuletzt im Luftbad bei $110^{\circ} C$. getrocknet. Bei fortdauerndem Erhitzen nahm das Salz ein wenig an Gewicht zu.

a) 0,383 hinterliessen beim Verbrennen 0,032 Kalk, welcher mit Schwefelsäure behandelt 0,072 Gyps hinterliess, entsprechend 5,52 p.C. Ca .

b) 0,407 liessen 0,08 Gyps oder 5,77 p.C. Ca.

c) 0,315 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,7085 Kohlensäure und 0,161 Wasser, gleich 61,33 p.C. C und 5,68 p.C. H.

d) 0,2668 gaben 0,617 CO_2 und 0,1395 H_2O , gleich 63,06 p.C. C und 5,80 p.C. H.

Aus der Menge des gefundenen Calciums berechnet sich das Atomgewicht 709, welches aber offenbar verdoppelt werden muss, damit das Atomgewicht des Biliverdins im Residuum mit einfachen Quotienten aufgehe. $\frac{1418 - 80 + 4}{9} = 149$,

welches von dem direct gefundenen Atomgewicht des Biliverdins 151, so gut wie nicht verschieden ist. Die Verbindung besteht daher aus 9 At. Biliverdin und 2 At. Calcium. Wären Gründe vorhanden, den Austritt von 1 At. Wasser aus der Verbindung anzunehmen, so erhielte man eine absolute Uebereinstimmung der Theorie mit den Analysen.

Zusammenstellung der Analysen und Vergleich mit der Theorie des Zweifach-Calcium-Neunfach-Biliverdin.

	Theorie		Analysen				Mittel
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.	d.	
C_{72}	864	60,20	—	—	61,33	63,06	62,19
H_{77}	77	5,36	—	—	5,68	5,8	5,74
Ca_2	80	5,56	5,52	5,77	—	—	5,64
N_9	126	—	—	—	—	—	—
O_{18}	288	—	—	—	—	—	—
	1435						

Dass dieser Körper eine Verbindung und nicht etwa eine Mischung von einer Kalkverbindung mit freiem Biliverdin ist, geht unter anderen aus dem Umstande hervor, dass er in Alkohol unlöslich ist. Enthielte er freies Biliverdin, so müsste Alkohol dasselbe leicht ausziehen.

5) Verbindung des Biliverdins mit Baryum.

Eine concentrirte alkoholische Lösung von Biliverdin wurde mit gesättigtem Barytwasser gefällt und der dunkelgrüne Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen.

a) 0,5295 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen und Behandeln mit H_2SO_4 0,1995 Grm. schwefelsaures Baryum oder 22,15 p.C. Ba.

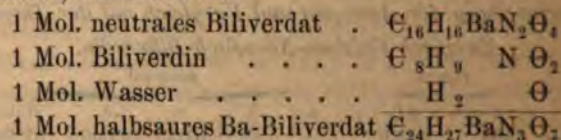
b) 0,49 Grm. Biliverdat gaben 0,189 Sulfat oder 22,67 p.C. Ba.

c) 0,352 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1405 Wasser und 0,6375 Kohlensäure, gleich 49,39 p.C. Θ und 4,43 p.C. H.

d) 0,3795 Grm. gaben 0,1485 Wasser und 0,671 Kohlen-
säure, entsprechend 48,20 p.C. Θ und 4,34 p.C. H.

Das Mittel des gefundenen Baryums, 22,41 p.C., führt zum
Atomgewicht 611, welches durch die Operation $\frac{611-137+2}{151}$

= 3 und ein Residuum von 23 führt, das man vielleicht als
ein Atom Wasser unterbringen darf. Eine kleine Stütze für
diese Annahme erhält man aus der Zusammensetzung der Ba-
rytsalze des Cholephäins, die alle Wasser, aber auf ein Atom
Baryum zwei Moleküle desselben enthalten. Nach dieser An-
nahme ist das Biliverdat des Baryums ein halbsaures, einfach
gewässertes, bestehend aus



	Theorie		Experimente			
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.	d.
C_{24}	288	47,52	—	—	49,39	48,20
H_{27}	27	4,45	—	—	4,43	4,34
Ba	137	22,60	22,15	22,67	—	—
N_3	42	6,93	—	—	—	—
Θ_7	112	18,50	—	—	—	—
	606	100,00				

Lässt man das eine Atom Wasser aus der Berechnung
weg, so stimmt die Theorie des Kohlenstoffs besser mit der
Erfahrung, aber die des Baryums weniger gut.

			Mittel
C_{24}	288	48,97	48,79
H_{25}	25	4,25	4,38
Ba	137	23,29	22,41
N_3	42	7,14	—
Θ_6	96	—	—
	588		

XXVI.

XXVI.
Zur Kenntniss der Phenole.

Von

L. Dusart.

(Compt. rend. t. 64, p. 859.)

h bildet das Naphthalin mit Schwefelsäure zwei
a: die Naphthalinschwefelsäure und die Disul-
f. Letztere $C_{10}H_6(SO_2)_2 \cdot 2SO_3 \cdot HO$, die 2 Aeq.
für 2 Aeq. Wasserstoff substituiert enthält,
Bekannt nur in kleiner Menge zufällig erhalten

kleiner Menge zufällig erhalten ist es sehr leicht, Naphtalin zu führen. Man nimmt auf 10 Th. Sulfurehydrat und erwärmt das Gemisch. Das Naphtalin löst sich sehr schnell auf und verwandelt sich in Naphtalinschwefelsäure, erhitzt man weiter, so wandelt sich letztere in Disulfonaphtalinsäure um. Ist das angewandte Naphtalin rein, so entwickelt sich hierbei nur wenig schweflige Säure. Den Gang der Operation kann man sehr leicht verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit eine Probe nimmt und diese mit einer concentrirten Lösung von kohlen- saurem Natron sättigt. So lange als noch Naphtalinschwefel- säure vorhanden ist, entsteht aus der sauren Lösung durch das kohlensaure Alkali ein krystallinischer Niederschlag. Ist die vollständig umgewandelt, so bleibt die neutralisirte Flüssigkeit klar. Wenn diess eingetreten ist, löst man das Ganze in Wasser und sättigt mit kohlensaurem Alkali. Der grössere Theil des schwefelsauren Salzes scheidet sich durch Krystallisation ab; aus den Mutterlaugen fällt man den Rest mit Alkohol. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt disulfonaphtalinsaures Alkali, das man durch Umkrystallisiren reinigt. Das auf diese Weise erhaltene, bei 110° getrocknete Product giebt bei der Analyse die erforderliche Menge schwefel- saures Alkali.

Die Salze der Disulfonaphtalinsäure werden ebenso wie die der Naphtalinschwefelsäure durch schmelzendes Kali an-

gegriffen unter Bildung von Sulfit und Sulfat. Ueberdiess entsteht hierbei ein neuer Körper an Kali gebunden. Er kann durch Säuren neben einem theerartigen Körper abgeschieden werden, von welchem man ihn durch siedendes Wasser trennt. Nach dem Verdunsten der Lösung scheidet er sich dann in Form von kleinen rhomboëdrischen Krystallen ab, die den Geruch des Kreosot besitzen und oft noch durch kleine Mengen von anhängenden Theertheilen verunreinigt sind.

Die Analyse des Products gab folgende Zahlen, die sehr nahe mit der Formel des zweiatomigen Phenol $C_{20}H_4O_4$ übereinstimmen.

	Ber.	Gef.
C	75	74,3
H	5	5,2

Der Körper ist viel löslicher in Wasser als das Naphtol, löst sich leicht in Kali auf und färbt sich hierbei in Berührung mit der Luft augenblicklich schwarz. Nach einiger Zeit färbt Säuren nur eine schwarze Säure, die in concentrirten Lösungen gallertartige Massen bildet.

Denkt man sich die Bildung von Naphtol nach folgender Gleichung

$C_{20}H_7(SO_2),SO_3MO + 2KO,HO = C_{20}H_7O,KO + H + SO_3KO$
so lässt sich die Bildung des neuen Körpers auf dieselbe Weise erklären.

XXVII.

Ueber eine Synthese des Diäthyltoluen.

Von

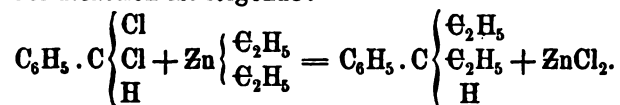
Lippmann und Louguinine.

(Compt. rend. t. 65, p. 349.)

Nachdem Fittig durch seine schöne Methode der aromatischen Kohlenwasserstoffe eine loge des Cymen, das Amylphenyl, dargestellt uns von Interesse, eine neue Methode aufzufinden Synthesen aus der Reihe der aromatischen Koh zu bewerkstelligen und gleichzeitig über die Radicals Amyl einigen Aufschluss zu erhalten. Zu die

Behufe liessen wir Chlorbenzol auf Zinkäthyl einwirken. In diesem speciellen Falle erhielten wir eine dem von Fittig entdeckten Körper isomere Verbindung, jedoch scheint die Methode allgemein anwendbar zu sein.

Die Reaction ist folgende:



Bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkamyl erhält man wahrscheinlich analoge Körper. Wendet man diese Methode auf Dichlorxylen an, so erhält man isomere Körper, die aber nicht identisch sind mit denen, die wir so eben anführten. Bringt man kleine Mengen von Chlorbenzol und Zinkäthyl zusammen, so tritt eine ungemein heftige Einwirkung ein, so dass man genöthigt ist, dieselbe durch Zusatz von Benzol zu verlangsamen. Wir lösten sowohl Chlorbenzol als Zinkäthyl in dem 4- bis 5fachen Gewicht von reinem Benzol auf. Die Chlorbenzollösung wurde in einen mit einer Kältemischung umgebenen Ballon gebracht und hierzu die Zinkäthyllösung in kleinen Portionen gefügt, so dass, um sicher zu sein, dass alles Chlorbenzol zersetzt, zuletzt ein geringer Ueberschuss von Zinkäthyl vorhanden war.

Nach beendigter Einwirkung fand sich im Ballon eine weisse feste Masse, gemengt mit Benzol und einer Flüssigkeit, die sich vom Benzol durch ihren Geruch unterschied. Um Flüssigkeit und feste Masse zu trennen, wurde der Inhalt des Ballons mit Salzsäure behandelt, um das Chlorzink und Zinkoxyd zu lösen, welches von Spuren von Feuchtigkeit herrührte.

Die ölige Schicht, die sich auf dem wässerigen Theile nach dieser Operation ausscheidet, besteht aus Benzol und dem neuen Kohlenwasserstoff. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium entfernten wir den Ueberschuss von Benzol durch Destillation im Wasserbade. Durch Destillation über Natrium wurde in der zurückbleibenden Flüssigkeit der grösste Theil von sauerstoffhaltigen Körpern zerstört.

Die fractionirte Destillation gab eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit, die bei 180—185° überging. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen:

	Gef.		
I.	C 87,6	H	10,9
II.	C 87,4	H	11,0
III.	C 87,4	H	11,1
IV.	C 87,7	H	11,1

Ber. nach der Formel $C_{11}H_{16}$
 C 89,1 H 10,8

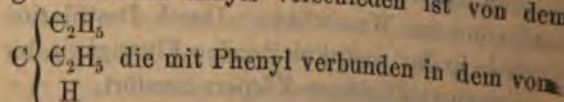
Man sieht hieraus, dass die Substanz noch nicht genügend rein war. Das Zuwenig an Kohlenstoff erklärt sich durch die Gegenwart von sauerstoffhaltigen oder chlorhaltigen Substanzen, die nicht durch Destillation über Natrium entfernt werden konnten. Um unsern Körper vollständig rein zu erhalten, erhitzten wir ihn mehrere Tage mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren, bis ein blankes Stück Natrium in zugesehmolzenen mehr veränderte. Nach dieser Operation destillirte der Körper zwischen $175-180^{\circ}$. Der grösste Theil wurde bei 178° gesammelt und der Analyse unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	Gef.		
I.	C 88,9	H	10,9
II.	C 88,7	H	11,0

Ber. $C_{11}H_{16}$
 C 89,1 H 10,8

Diese Zahlen führten uns zur Formel $C_{11}H_{16}$, die wir durch die Dampfdichte bei 178° controlirten. Sie bestimmen sich zu 5,1107; die Formel fordert 5,1245.

Der Körper ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, leichter als Wasser. Die Dichte bei 0° ist 0,875. Wir haben den Körper Diäthyltoluen genannt, weil er seiner Bildung gemäss als ein Toluol (Methylphenyl) betrachtet werden kann, in dem 2H des Methyl durch 2 Aethyl vertreten sind. Der Siedepunkt des Amylphenyl von Fittig, 193° , unterscheidet sich von dem des Diäthyltoluens um 15° . Eine grosse Verschiedenheit im Siedepunkte scheint darauf hindeuten, dass beide Körper nicht identisch, sondern auf hin sind. Es scheint auch ferner, dass die Constitution nur isomeren gewöhnlichen Amyls verschieden ist von dem der Gr



benen Körper vorhanden ist. Ein Versuch, den wir gemacht haben, unsere Methode auf die Reihe der fetten Körper anzuwenden, indem wir Zinkäthyl auf Chloräthyl einwirkten, führte zu demselben Resultat, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Wir haben also einen Körper an

nach den Versuchen von Beilstein mit dem Chloräthyliden), wirken liessen, gab nicht, wie wir vermutheten, den Kohlenwasserstoff C_6H_{14} , Hexylhydrür oder eine isomere Verbindung, sondern nur Aethylengas.

XXVIII.

Ueber die Bromderivate der Gallussäure.

Von

E. Grimaux.

(Compt. rend. t. 64, p. 916.)

Fügt man zu Gallussäure unter Umrühren Brom in kleinen Portionen, so beobachtet man eine lebhafte Reaction, das Gemisch entfärbt sich, während Bromwasserstoff entweicht. Je nach den angewendeten Mengen Brom erhält man entweder Monobromgallussäure oder Dibromgallussäure.

Um Monobromgallussäure darzustellen, nimmt man auf ein Molekül Brom ein Molekül Gallussäure, also fast gleiche Gewichtstheile. Das Product, was durch Zusammenbringen beider erhalten wird, löst man in der fünf- bis sechsfachen Menge kochenden Wassers, filtrirt und lässt langsam über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich kleine hexagonale Tafeln von Monobromgallussäure abscheiden. Später scheidet sich Dibromgallussäure in glänzenden farblosen Blättchen ab.

Die Monobromgallussäure, $C_7H_5BrO_5 = C_6HBr \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (OH)_3 \end{array} \right\}^*)$

krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus wässriger Lösung in kleinen glänzenden hexagonalen Tafeln, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 100° weiss und undurchsichtig werden. Aus concentrirter siedender wässriger Lösung ausgeschieden, bildet sie dünne farblose Nadeln. Sie ist leicht in siedendem Wasser löslich, weniger leicht in kaltem, ferner in Alkohol und Aether. Erst über 200° erhitzt, wird sie zersetzt, sie schmilzt, färbt sich und entwickelt bei weiterem Erhitzen Bromwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Kohle. Bei

*) $C = 12, O = 16, H = 1.$

Gegenwart von Alkali oxydirt sie sich leicht an der Luft. Mit Kalk- und Barytwasser giebt sie zuerst eine rosenrothe Färbung, die dann grünlich und orangegelb wird; mit Ammoniak und Kali ist die Färbung orangegelb, mit Eisenchlorid schwarz.

Die zweimal aus Wasser krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gef.	Ber. $C_7H_4Br_2O_4$
C	33,47	C 33,74
H	2,25	H 2,00
		Br 32,13
		O 32,13
		100,00

Die Dibromgallussäure, $C_7H_4Br_2O_4 = C_6Br_2 \{ \begin{smallmatrix} CO_2H \\ (OH)_3 \end{smallmatrix} \}$, hält man neben der Monobromgallussäure, jedoch leichter, wenn man überschüssiges Brom anwendet. Eine Tribromgallussäure ist der Constitution der Gallussäure zufolge möglich und man erhält trotz grossen Ueberschusses an Brom nur Bibromgallussäure.

Man behandelt Gallussäure mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht an Brom, löst das Product in dem dreifachen Gewicht Wasser auf und lässt erkalten, wobei sich die Dibromgallussäure in reinem Zustande abscheidet. Dieselbe krystallisirt in langen Nadeln oder prismatischen farblosen Blättchen, welche oft gelblich gefärbt sind. Bei 100° färbt sie sich etwas und hält 1 Mol. Wasser, was erst über 120° weggeht, wobei die Säure undurchsichtig und gefärbt wird. Bei 140° schmilzt sie und zersetzt sich. Auch das zwischen 135 und 140° getrocknete Product giebt bei der Analyse etwas zu viel Kohlenstoff, wahrscheinlich von angehender Zersetzung. Ueber 200° erhitzt, entwickelt sich eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure und es bleibt Kohle zurück. Diese Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Bei 100° getrocknet:

	I.	II.
C	23,85	23,77
H	1,99	1,80

Bei 120° getrocknet:

	III.
C	23,99
H	1,82

Ber. $C_7H_4Br_2O_3, H_2O$

C 24,27

H 1,73

Br 46,24

O 27,76

100,00

Bei 135° getrocknet:

Gef.

C 26,19

H 1,34

Ber. $C_7H_4Br_2O_3$

C 25,61

H 1,22

Br 48,79

O 24,38

100,00

Die Dibromgallussäure ist in siedendem Wasser löslich, wenig in kaltem, ferner in Aether und Alkohol. Sie wird bei Gegenwart von Alkali an der Luft sehr schnell gefärbt. Einige Tropfen Kalk- oder Barytwasser genügen, um sie lebhaft rosa zu färben, fügt man mehr zu, so geht die Farbe in Hellgrün über. Diese Lösung dunkelt sehr schnell an der Luft und nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an. Fügt man zu der ätherischen Lösung Barytwasser, so färbt sich die Mischung schön indigblau. Diese Farbe wird durch Wasserzusatz in Roth umgewandelt. Ammoniak, Kali, Natron färben die Säure orangegelb, was bei Verdünnung der Lösung in Roth übergeht. Mit Eisenchlorid erhält man eine blauschwarze Färbung.

XXIX.

Ueber die Hydrate der Zinnsäure.

Von

Musculus.

(Compt. rend. t. 65, p. 961.)

Die Zinnsäure bildet zwei Hydrate, die man als Zinnsäure schlechthin und Metazinnsäure unterschieden hat. Diese Säuren gaben Berzelius das erste Beispiel von Isomerie. Später untersuchte Fremy ihre Salze und fand, dass sie ungleiche Sättigungscapacität besaßen. Er gab die Formel SnO_2HO der gewöhnlichen Zinnsäure, welche man durch Fällung des Zinnchlorids mit einem Alkali, oder durch Zersetzung des zinn-

sauren Kalis mit einer Säure erhält, während die Säure, welche man beim Lösen des Zinns in Salpetersäure erhält, die Formel $\text{Sn}_5\text{O}_{10}5\text{HO}$ erhielt. Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass zwischen diesen Hydraten noch einige existiren.

Frisch gefällte Zinnsäure löst sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, ebenso wie in Kalilauge, von welcher ein grosser Ueberschuss einen krystallinischen Niederschlag erzeugt (Hydrat I).

Bewahrt man dieses Hydrat in Wasser auf und prüft es von Neuem nach einigen Stunden oder einem Tage, je nach der Temperatur der Luft, so findet man es unlöslich in Salpetersäure, aber sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge noch löslich, der Niederschlag aber, den man durch Ueberschüssiges festes Kali erhält, ist nicht krystallinisch (Hydrat II).

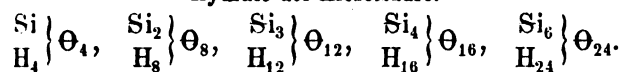
Nach fünf oder sechs Tagen ist es nicht nur unlöslich in Salpetersäure, sondern es wird auch aus der Lösung in kalistischem Kali durch diese Säure gefällt. Es ist selbst in der stärksten Salzsäure unlöslich (Hydrat III).

Später zeigt die Säure schon zum Theil die Eigenschaften der Metazinnsäure (Hydrat IV). Die Hydrate I und III werden in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von Chloralkalien löslich. Das Metazinnsäurehydrat ist unter diesen Umständen löslich und unterscheidet sich hierdurch von den andern. Durch diese Eigenschaft lässt sich auch nachweisen, dass die Hydrate II und III neue Körper sind, denn etwa Gemenge von Zinnsäure mit Metazinnsäure braucht man nur ein wenig der letzteren mit Zinnsäure zu mengen und das Gemisch in Kali zu lösen, um mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag zu erhalten oder mit Salpetersäure, nachdem man zuvor ein wenig besser zugesetzt hat; die Hydrate II und III geben unter denselben Umständen keinen Niederschlag.

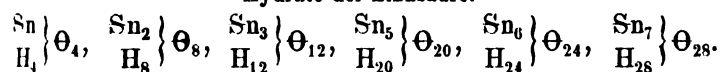
Stellt man die Verbindungen der Säurehydrat dar, so erhält man Salze, die auf dieselbe Weise dargestellt werden können. Verbindungen SnO_2HO in den Verhältnissen 1, 2, 3 und 5 enthalten, so dass man also zwischen die beiden Hydrate SnO_2HO und $\text{Sn}_5\text{O}_{10}5\text{HO}$ noch die zwei Verbindungen $\text{Sn}_2\text{O}_42\text{HO}$ und $\text{Sn}_3\text{O}_63\text{HO}$ einschalten muss.

Von Schiff und Tschermak ist eine Verbindung analysirt worden, der sie die Formel $\text{Sn}_6\text{O}_{12}\text{SnO} + 3\text{HO}$ oder 4HO gaben; ferner erhielten Weber und Rose durch Zusatz von Kali zu einer salzsauren Lösung von Metazinnsäure, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte, auf Zusatz von Alkohol eine Verbindung von der Formel $\text{KOSn}_7\text{O}_{14} + 3\text{HO}$. Es würden demnach 6 Hydrate der Zinnsäure anzunehmen sein, die eine den von Würtz angegebenen Kieselsäurehydraten analoge Reihe bilden:

Hydrate der Kieselsäure.



Hydrate der Zinnsäure.



Schmilzt man Metazinnsäure mit kaustischem Kali oder behandelt sie mit Salzsäure, so erhält man gewöhnliche Zinnsäure. Wendet man dagegen concentrirte siedende Kalilauge an, so bilden sich intermediäre Stannate, die nach und nach sich ausscheiden, denn diese Salze werden in dem Maasse löslicher als das Molekül sich vereinfacht, und nur erst wenn die Lösung sehr concentrirt ist, erscheinen die Krystalle des zinn-sauren Kali KOSnO_2 .

Salzsäure wirkt auf dieselbe Weise. Kocht man Metazinnsäurehydrat etwa eine halbe Stunde lang mit Salzsäure, so erhält man zuerst einen Niederschlag aus einer Verbindung von Metazinnsäure mit Salzsäure bestehend. Man decantirt und leitet durch die klare Flüssigkeit trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der frei von Metazinnsäure ist und nur $\text{Sn}_3\text{O}_63\text{HO}$ enthält. Decantirt man von Neuem und dampft ein, so erhält man eine sehr zerfliessliche krystallinische Masse, die sich zum Theil in Aether löst, während der Rückstand aus einem Hydrat besteht, welches sich vollständig in sehr concentrirter Salzsäure löst, das aber in concentrirter Salpetersäure zum Theil unlöslich ist. Es ist diess ein Gemenge von krystallisirtem Zweifach - Chlorzinn und dem chlorwasserstoffsäuren Hydrat $\text{Sn}_2\text{O}_42\text{HO}$.

Kaustisches Kali und Salzsäure wirken auf andere Weise auf diese Hydrate; sie lösen dieselben nur, ohne Verbindungen zu geben.

Nach Berzelius genügt ein Th. Kali, um 16 Th. Zinnsäure zu lösen, was nicht einmal dem Aequivalentverhältniss 1:10 entspricht, und Fehling fand, dass eine Lösung von Zinnsäure in verdünnter Salzsäure sich in Metazinnsäure umwandelt, als wenn sie in freiem Zustande wäre. Die Hydrate zeigen demnach sehr wenig Affinität weder für Basen noch für Säuren und es sind die Verbindungen, welche man erhält, nur wenig stabil.

So werden alle Kalisalze der Zinnsäuren durch die Kohlensäure der Luft und durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Natron, die unlöslichen auch durch Wasser zersetzt. Die salzsauren Verbindungen verlieren einen Theil ihrer Säure beim Liegen an der Luft, und werden vollständig durch Wasser zersetzt.

Leichter verbinden sich die Hydrate der Zinnsäuren mit Zinnoxidul und bilden damit salzartige beständigere Oxyde von verschiedenen Farben, z. B. gelbe, grüne, blaue u. s. w.

XXX.

Ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Von

Ernst Calberla.

Ueber die Anwendbarkeit des metallischen Kupfers unter gewissen Bedingungen, zur Reduction des bei Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper auftretenden Stickoxyds, besitzen wir durch die Arbeit von W. Thorp, Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. 4, p. 359, Sept. 1866 oder Chem. Centralblatt 1867, p. 205 genügende Beweise. Die Anwendung von Kupfer hat aber bei Verbrennungen im Sauerstoffstrom den Nachtheil, dass es nach jeder Analyse oxydirt ist und von Neuem reducirt werden muss. Desshalb schlug Herr

Regierungsath Prof. Stein an Stelle von Kupfer die Anwendung von Silber vor, was überdiess den Vortheil darbot, Chlor, bezüglich flüchtige Chlorverbindungen zurückzuhalten und zu diesem Zwecke schon seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und ich wurde von Demselben mit der speciellen Untersuchung beauftragt. Hierzu mussten zwei Reihen von Versuchen angestellt werden.

I. Ob glühendes Silber im Stande ist, Stickoxyd völlig in Stickoxydul, bezüglich Stickstoff und Sauerstoff zu zerlegen und bei welcher Temperatur diess am vollständigsten geschieht und

II. Ob glühendes Silber keinerlei Einwirkung auf darüber hinwegstreichende Kohlensäure ausübt.

I. In einen Gasapparat für Elementaranalysen brachte ich eine 80 Cm. lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre und in den vorderen Theil derselben ca. 20 Cm. festgestopfte Silberspäbne vom feinsten Tressensilber; dahinter war die Röhre ausgezogen und ganz wie bei Elementaranalysen durch ein Stück Kautschuckschlauch mit einem Will'schen Kugelapparat, der mit Wasser und Lakmustinctur gefüllt war, verbunden. Vor dem Silber befand sich ein Asbestpfropf und 10 Cm. davon entfernt stand ein Schiffchen mit salpetersaurem Bleioxyd, 30 Cm. davon befand sich ein Korkpfropf mit Glasröhre, an der der Schlauch eines Luftgasometers befestigt war. Es ist diess die specielle Anordnung, die ich bei allen Versuchen ganz gleichmässig angewendet habe, das salpetersaure Bleioxyd überdeckte ich mit etwas ausgeglühtem Sand, um eine zu heftige Entwicklung von Untersalpetersäure zu verhindern.

1) Ich brachte etwa 0,050 Grm. PbO,NO_2 auf das Schiffchen, erhitzte das Silber bis zur *dunklen Rothgluth* und liess einen langsamen Luftstrom durch die Röhre streichen [durch den Kugelapparat gingen per Sekunde 1—2 Blasen]. Ich erhitzte nun nach und nach das Schiffchen, bis nach $1\frac{1}{2}$ Stunden das ganze Bleisalz zersetzt war. Die Lakmustinctur war schwach geröthet, es war also etwas Säure, d. h. Stickoxyd, welches durch den Sauerstoff der durchgehenden Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, die ihrerseits

durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird, übergegangen.

2) Die Verhältnisse waren ganz dieselben wie bei Versuch 1), auch wendete ich dieselbe Menge Substanz an, nur erhitzte ich diessmal das Silber zur *hellen Rothgluth*, nach $1\frac{1}{2}$ Stunde war das ganze Bleisalz zerlegt, aber die Lakmuspinctur nicht geröthet; es war also alles Stickoxyd zerlegt. Ein 3. Versuch auf dieselbe Art angestellt, fiel ganz wie der 2. aus.

4) Ich brachte in den Kugelapparat 20 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge, auf das Schiffchen 0,050 Grm. salpetersaures Bleioxyd mit Sand überdeckt, und liess die Verbrennung ganz wie bei Versuch 2 und 3 vor sich gehen. Nach Beendigung des Versuchs titrirte ich die $\frac{1}{5}$ Normallauge mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure zurück und brauchte 18,88 C.C. $\frac{1}{5}$ SO_3 , 1 C.C. Säure = 1,05 C.C. Lauge, also 18,88 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 20,01 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge; es ist also kein Stickoxyd übergegangen. Dasselbe ergab ein

5) Versuch. 14,90 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge war vorgelegt, 14 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure wurde zum Zurücktitriren gebraucht, diess giebt 14 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 14,84 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge; auch hier hat eine vollständige Zersetzung des Stickoxyds stattgefunden.

Um diese Versuche nun mit einer Elementaranalyse zu verbinden, wurde eine Verbrennung von Pikrinsäure im Sauerstoffstrome vorgenommen.

6) Versuch. In die Verbrennungsröhre brachte ich zuerst die 20 Cm. lange Silberschicht, dann eine 30 Cm. lange Schicht von Kupferoxyd mit den nöthigen Asbestpfropfen und dicht davor das Schiffchen mit 0,248 Grm. trockner Pikrinsäure. Der Kugelapparat war mit 30,3 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge gefüllt. Die Verbrennung wurde im schwachen Sauerstoffstrome vorgenommen, nach Vollendung derselben titrirte ich die Lauge mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure zurück und brauchte 28,6 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure.

Das Verhältniss der Lauge zur Säure war ganz wie bei Versuch 4 und 5, es ist also 28,6 C.C. $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 30,3 C.C. $\frac{1}{5}$ Normallauge. Es ergibt sich auch aus dies-

ersuche, dass kein Stickoxyd oder Untersalpetersäure unzerstört übergegangen ist.

II. Es war nun noch festzustellen, ob hellrothglühendes Silber nicht auf Kohlensäure reducirend einwirke. Ich stellte hierzu folgende Versuche an. In eine beiderseits offene Verrennungsröhre brachte ich wieder die 20 Cm. lange Schicht festgestopfter Silberspähe und liess über das hellrothglühende Silber einen Strom von Kohlensäure streichen; das andere Ende der Röhre verband ich mit einer ungefähr 1 Meter langen etwas geneigten Absorptionsröhre, die unter eine graduirte Röhre mündete, beide waren ganz mit starker Kalilauge angefüllt. Der Strom der Kohlensäure wurde so regulirt, dass per Secunde 5—6 Gasblasen in die Absorptionsröhre eintraten.

1) Nach 8½stündigem Durchleiten war 8,5 C.C. Gas unabsorbirt geblieben und

2) bei 9stündiger Operation blieb 8,8 C.C. Gas in der graduirten Röhre. Eine Untersuchung erwies es in beiden Fällen als Luft, ohne die geringste Spur von Kohlenoxyd.

Diese Luft war jedenfalls als Beimischung der Kohlensäure vorhanden, indem, wie verschiedene, direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche gezeigt haben, es nicht möglich ist, aus Marmor und Salzsäure im Kleinen ganz luftfreie Kohlensäure zu erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Anwendung des Silbers an Stelle von Kupfer zu oben erwähntem Zwecke, nichts im Wege steht, da es in hellrothglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig zerlegt und auf Kohlensäure nicht die geringste Einwirkung äussert.

XXXI.

Ueber die Bildung von Bernsteinsäure aus
Chloräthyliden.

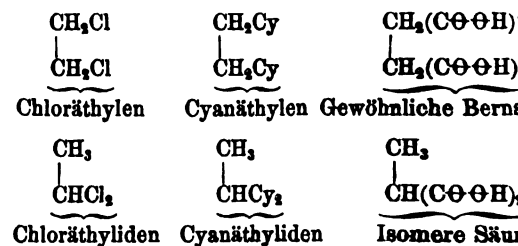
Von

Maxwell Simpson.

(Compt. rend. t. 65, p. 351.)

Vor einigen Jahren fand ich, dass das Bromäthyliden durch successivem Behandeln mit Cyankalium und kaustischer Potasche gewöhnliche Bernsteinsäure liefert. Später ersetzte ich das Bromäthyliden durch Chloräthyliden.

Um zu entscheiden, ob auch das Chloräthyliden durch dieselbe Behandlung Bernsteinsäure oder nur einen anderen Körper giebt, habe ich nachstehende Versuche angestellt. Die Constitution des Chloräthyliden von der der gewöhnlichen Bernsteinsäure verschieden ist, so musste ich das letztere Resultat erwarten. Durch folgende Formeln wird die Isomerie der beiden Körper dargestellt und die wahrscheinliche Constitution der neuen Bernsteinsäure, welche daraus entsteht, verdeutlicht.



Bei der Umwandlung des Aethylenchlortürs in Bernsteinsäure nimmt die Gruppe $\text{CO}\cdot\text{OH}$ die Stelle des Cyan ein, bei der des Cyanäthylidens könnte man erwarten, dass das Cyan ebenfalls ersetzt und eine isomere Bernsteinsäure gebildet würde.

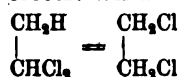
Zur Entscheidung der Frage stellte ich folgende Versuche an. Ich stellte ein Gemisch aus 1 Mol. gechlortem Aethyl, welches auch mit dem Chloräthyliden identisch ist, 2 Mol. Cyankalium und sehr viel Alkohol dar, erwärmte in einem geschlossenen Kolben 27 Stunden lang

180°. Hierauf wurde das Gefäß geöffnet und der Inhalt filtrirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit festem Kali im Wasserbade so lange behandelt, als sich noch Ammoniak entwickelte. Nach dem Abdestilliren des Alkohol wurde zu dem Rückstand überschüssige Salpetersäure gefügt. Es wurde bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft und die freie organische Säure in Alkohol gelöst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie rein erhalten. Die Ausbeute an Säure war nicht beträchtlich; die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Zahlen

		Ber.	Gef.
C ₄	48	40,67	40,86
H ₆	6	5,10	5,25
O ₄	64	54,23	—
	118	100,00	

die mit denen der Bernsteinsäure übereinstimmen. Die Identität der erhaltenen Säure mit der Bernsteinsäure wurde übrigens durch folgende Eigenschaften dargethan. Sie schmilzt bei 179° und sublimirt bei höherer Temperatur in Nadeln. Die Dämpfe reizen zum Husten. Eisenchlorid bringt in ihren neutralen Lösungen einen starken Niederschlag hervor. Letztere Reaction trat sowohl vor als nach dem Behandeln mit Salpetersäure ein.

Die einzige Erklärung, welche man dieser Bildung der Bernsteinsäure geben könnte, ist die, dass das Chloräthyliden sich in höherer Temperatur bei Gegenwart von Cyankalium zum Theil in Chloräthylen umwandelt, indem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt wird.



Seitdem hat Wichelhaus die der Bernsteinsäure isomere Säure aus der Cyanpropionsäure dargestellt. Die Unterschiede zwischen der neuen Säure und der Bernsteinsäure sind sehr auffallend. Ihr Schmelzpunkt ist 40 Grad niedriger, auch giebt sie in neutralen Lösungen durch Eisenchlorid keinen Niederschlag.

XXXII.

Untersuchungen über Isomerie.

Von

A. Oppenheim.

(Compt. rend. t. 65, p. 354.)

Die Isomerie zwischen dem Allylchlorür und dem Monochlorpropylen, welche ich früher *) durch eine Differenz von 20° im Siedepunkte und ihr verschiedenes Verhalten gegen Natriumäthylat nachgewiesen habe, schien mir weiteren Untersuchungen werth.

Es sind 6 Reactionen bekannt, durch welche man einen Kohlenwasserstoff in einen Alkohol überführen kann. Man kann diess durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige Säure und Chloracetat erreichen. Ich habe die Einwirkung der beiden ersten Reagentien versucht.

I. Schwefelsäure wirkt auf Propylenchlorür auf sehr merkwürdige Weise ein, schon durch den ersten Tropfen derselben entwickeln sich reichliche Mengen von Salzsäure. Obgleich die Reaction in der Kälte vollständig ist, so erwärmt man doch das kaum gefärbte Gemisch gelinde, um die absorbirte Salzsäure zu entfernen.

Man sieht, dass das Chlorpropylen auf diese Weise sich in Chlorwasserstoffgas, welches entweicht und in den Kohlenwasserstoff C_3H_4 gespalten hat, welcher letzterer sich entweder mit 1 oder 2 Mol. Schwefelsäure verbunden hat. Während diese letzte Verbindung Allylschwefelsäure, so würde man durch Einwirkung von Wasser auf diese Säure einen Allylpseudoalkohol erhalten können, auf dieselbe Weise wie die Verbindung des Propylens mit Schwefelsäure den Propypseudoalkohol giebt.

Die Reaction ist jedoch eine andere. Die Mischung der gepaarten Säure mit concentrirter Schwefelsäure gab, nachdem sie mit dem 8fachen Volumen Wasser verdünnt und destil-

*) Dies. Journ. 98, 499.

worden war, eine Flüssigkeit, die nach dem Sättigen mit kohlen-saurem Kali obenaufschwimmendes Aceton gab. Der Siedepunkt desselben war $56-58^{\circ}$, es hatte den charakteristischen Geruch des Acetons und die Fähigkeit sich mit Natronbisulfit zu verbinden. Um ganz sicher zu sein, dass es Aceton und nicht etwa Allylalkohol war, wurde es mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wobei sich ameisensaures Silberoxyd bildete.

Das Chloramyl, das Chlorhydrür des Glykol und das Chlorbenzol wirken ebenso auf Schwefelsäure. Diese Chlorüre verhalten sich also wie Alkohole, deren Hydroxyl HO mit 1 At. H der Schwefelsäure Wasser bildet, während die beiden Reste sich zu gepaarten Säuren verbinden. Die Allgemeinheit dieser Reaction kann sehr wichtig werden; man sieht leicht ein, dass durch dieselbe es gelingen wird, die Homologen des Chlorpropylen in dem Aceton analoge Körper umzuwandeln, deren Natur uns über die Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} Aufschluss geben wird.

Das Chlorallyl verhält sich gegen Schwefelsäure ganz anders, letztere verkohlt einen kleinen Theil und verbindet sich mit der Hauptmasse. Das im Wasserbade vor Zusatz des Wassers destillirte Product liefert eine kleine Quantität eines zwischen $93-96^{\circ}$ siedenden Chlorürs, welcher Siedepunkt dem Propylenchlorür $C_3H_6Cl_2$ entspricht. Auch die Analyse gab die Zusammensetzung des Propylenchlorürs. Ein Theil des Chlorallyls hatte sich also mit der durch Zersetzung eines andern Theils frei gewordenen Salzsäure verbunden.

Das Bromäthylen verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure nicht etwa zu Aethylenbromür, sondern zu Bromäthyliden (gebromtes Bromäthyl). Diese mir von Reboul mündlich mitgetheilte Thatsache, verglichen mit den soeben beschriebenen, zeigt eine neue Verschiedenheit zwischen den gechlorten Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n-1}Cl$ und ihren Isomeren aus der Allylreihe.

Destillirt man das oben erwähnte Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorallyl mit dem 8fachen Volumen Wasser, so erhält man ein lösliches Product, das man durch Zusatz von kohlen-saurem Kali abscheidet. Es siedet zwischen $125-128^{\circ}$ und ist chlorhaltig. Die Analyse führte zu der

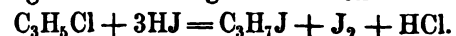
Formel des gechlorten Alkohol C_3H_7ClO , welche auch d Chlorhydrins des Propylglykols ist. Siedepunkt und schaften beweisen, dass es mit dieser Verbindung id ist, die nach Oser bei 127° siedet. Festes Kali wandelt Körper in Propylenoxyd um, welches bei 35° siedet. Eigenschaften des gewöhnlichen Propylenoxyds zeigt fällte es z. B. in der Wärme aus einer Chlormagnesium die Magnesia.

Die oben beschriebene Synthese entscheidet für die von den beiden möglichen Formeln des Propylenchlor

$(CH_3 - CHCl - CH_2HO)$ und $(CH_3 - CH.HO - CH_2Cl)$

Denn wie auch die Constitution des Chlorallyls Chlor desselben ist nothwendigerweise mit 1 At. des Kohlenstoffs und nicht mit dem aus der Mitte verbun

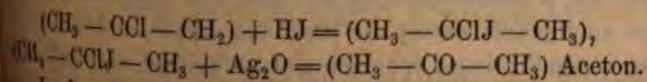
II. Da Salzsäure sich direct mit Chlorallyl zu F chlorür verbindet, so hat man geglaubt, dass Jodwa säure mit diesem Körper das Chlorojodür des Propyl welches von Simpson beschrieben worden ist. Die tete Resultat wird jedoch verhindert durch die bek action überschüssiger Jodwasserstoffsäure, welche in bildeten Jodür für Jod Wasserstoff substituirt. Bei Chlorallyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure z so erhitzt sich das Gemisch unter Freiwerden von Chlorwasserstoff und Bildung von Isopropyljodür. wurde an seinem Siedepunkt ($88-92^\circ$) und durch d erkannt. Diese Reaction, welche analog der von beschrieben von Jodwasserstoffsäure auf Jodallyl sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Chlorpropylen verbindet sich leicht mit co wässriger Jodwasserstoffsäure; man braucht nur be in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden lan zu erwärmen. Das Product ist ein schweres, so färbtes Oel, was sich bei der Destillation selbst in Raume zersetzt. Unter 1 Cm. Druck geht es bei über. Die zwischen 110 und 130° gesammelte F bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_3H_5 sprachen.

In der Hoffnung ein Chloracetat zu erhalten, wurde es mit 1 Aeq. essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung erwärmt; das Product war jedoch jodhaltig. Dasselbe Resultat wurde mit essigsaurem Silberoxyd erhalten; der Rückstand hierbei enthält Jod- und Chlorsilber. Das Chlor des Propylenchlorids, welches sich durch Silbersalze nicht entfernen lässt, tritt hier heraus, wenn das an Jodwasserstoffsäure gebundene Chlorür mit Silbersalzen oder Kali behandelt wird.

Da das durch Einwirkung von 2 Aeq. essigsaurem Silberoxyd erhaltene Product sich nicht zur Analyse tauglich erwies, so wurde die Wirkung von 2 Aeq. benzoësaurem Silberoxyd auf das Jodchlorür versucht. Auf diese Weise hoffte ich einen krystallisirten Körper zu erhalten, dessen Form mit dem von Mayer beschriebenen Propylenbenzoat verglichen werden kann. Diess Resultat wurde erzielt; die Einwirkung war bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten schöne farblose Krystalle. Sie unterscheiden sich durch das Ansehen sehr wesentlich vom Propylenbenzoat, dessen procentische Zusammensetzung sie bezeugen. Das Propylenbenzoat krystallisirt in geraden rechteckigen Prismen, während die ihm isomere Verbindung in schiefen rechteckigen Octaëdern krystallisirt. Durch Wasser werden sie in Benzoëssäure und einen löslichen Körper zerlegt, der dem Aceton ähnlich riecht. Die Beziehungen der benzoësauren Verbindung zu dem Aceton werden aufgeklärt durch die Untersuchung des Chlorojodürs, welches zu seiner Bildung dient. Erwärmt man das Chlorojodür mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man daraus Aceton. Das Chlor sowohl als das Jod sind also mit dem Kohlenstoffatom der Mitte verbunden und die angeführten Reactionen gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



In dem Benzoat sind Chlor und Jod durch 2 Mol. des benzoësauren Restes $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ vertreten. Es kann dieser Körper also als Verbindung von Aceton mit Benzoëssäureanhydrid angesehen werden, analog der von Geuthner entdeckten Verbindung von Aldehyd mit Essigsäureanhydrid.

Das oben beschriebene Jodochlortür ist natürlich von dem Chlorjodpropylen verschieden, welches Simpson durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylen erhalten hat. Diese Verbindung muss mit Silbersalzen die Glykoläther und mit feuchtem Silberoxyd Propylenoxyd oder Propylenglykol geben. Nach einer mündlichen Mittheilung Simpson's ist durch Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorjodäthylen das gewöhnliche Glykol entstanden.

Das von mir soeben beschriebene Chlorojodür hat bei 0° das spec. Gew. 1,824; das von Simpson die Dichte 1,932. Ersteres entspricht dem Methylchloracetol von Friedel, was sich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton bildet. Nach der von diesem Chemiker eingeführten Nomenclatur müsste man es als Methyljodochloracetol und die entsprechende benzoësaure Verbindung als Methylbenzacetol bezeichnen.

Die Einwirkung des Methyljodochloracetols auf Silberoxyd entspricht der von Pfundler beschriebenen Thatsache, dass sich nämlich bromirtes Bromäthylen durch Einwirkung von essigsaurem Kali in Aldehyd umwandelt.

XXXIII.

Ueber die Polymeren des Valerylen.

Von

E. Reboul.

(Compt. rend. t. 64, p. 419.)

Der Valerylen wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen stark angegriffen. Die Erhitzung ist so stark, dass man den Kohlenwasserstoff nur nach und nach zusetzen darf und nach jedem Zusatz die Mischung abkühlen lassen muss. Die ersten Portionen scheinen sich aufzulösen, aber bald zeigt sich eine ölige Schicht, die obenauf schwimmt und dunkelviolettroth gefärbt ist. Auch die Säure wird gefärbt, aber weniger stark. Man hebt ab, wäscht mit Wasser und dann mit einer Lösung von Kali oder kohlenisaurem Kali, wobei die Farbe fast gänzlich verschwindet und ein gelb gefärbtes Oel

zurückbleibt. Die verdünnte Schwefelsäure, von der man das Oel entfernt hat, liefert nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine unbedeutende Menge eines sehr hygroskopischen Barytsalzes.

Unterwirft man das Oel der fractionirten Destillation, so erhält man

1) Eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 175 bis 177° siedet und einen starken angenehmen Geruch besitzt, der zugleich an Pfeffermünz- und Terpentinöl erinnert. Die Analyse dieser in Wasser unlöslichen Flüssigkeit gab Zahlen, die mit der Formel $2C_6H_8, H_2O$ übereinstimmen.

Es ist diess demnach ein Hydrat des Divalerylen, das sich mit dem Hydrat des Diamylen vergleichen lässt und welches wahrscheinlich den Aether des ersten Hydrats des Valerylen oder den Valerylenpseudalkohol darstellt, dessen Existenz ich früher nachgewiesen habe.

2) Eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die bei 265 — 275° überdestillirt, die unlöslich in Wasser und bei 15° 0,862 spec. Gew. zeigt. Ihr Geruch ist der des Terpentinöls, mit dem sie isomer ist, wie das Valerylen. Obgleich ihre Dampfdichte nicht bestimmt wurde, glaube ich sie doch des Siedepunkts wegen für das Trivalerylen $(C_6H_8)_3 = C_{18}H_{24}$ ansehen zu müssen. Das Triamylen $(C_5H_{10})_3$ siedet bei 247°.

Unterwirft man weiter die Flüssigkeit, die über 275° siedet, der Destillation, so zeigt sich bei höherer Temperatur der Siedepunkt constant, während gleichzeitig eine ölige Flüssigkeit überdestillirt. Unterbricht man bei 350° die Destillation, so bleibt in der Retorte ein Rückstand, der beim Abkühlen sich in eine durchscheinende braungelbe feste Masse verwandelt, die aus einem Gemenge stärker verdichteter Valerylene besteht.

Schwefelsäure, die man mit dem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt hat, wirkt wie concentrirte Säure. Bei stärker verdünnter Säure (bis mit gleichem Volumen Wasser verdünnt) tritt die Erhitzung des Gemisches erst nach einiger Zeit ein. In dem Maasse, als man die Säure verdünnt anwendet, erhält man ein an Aether $2C_6H_8, H_2O$ und Trivalerylen

$(C_5H_8)_3$ reicheres Product, **der** weniger von den verd polymeren Körpern enthält. Wie auch die Säure sein mag, es bildet sich hierbei weder Hydrat des V noch des Divalerylen.

Zinkchlortür giebt mit Valerylen auf $160 - 180^\circ$ dieselben polymeren Körper wie Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Val bildet sich also weder Valerylenschwefelsäure, analog d Berthelot erhaltenen Acetylenschwefelsäure, noch d Acetylalkohol Berthelot's entsprechende Valerylenhy

XXXIV.

Ueber die Synthese des Methyl-Allyls

giebt A. Würtz folgende Notiz (Compt. rend. t. 64, p Der Verf. zeigte bekanntlich vor einigen Jahren, dass Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl sich Jodzink schiedene Kohlenwasserstoffe bilden, von welchen e

sächlich das Aethylallyl $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} = C_5H_{10}$ isolirt und u

hat. Diess letztere ist, wie Vf. fand, mit dem Amylen Neuerdings wurden von dem Vf. folgende Versuche a Es wurde Zinkäthyl mit Brompropylen im Wasser wärmt. Ein Absatz von Jodzink fand in diesem F statt, die Reaction ist, wenn sie überhaupt stattfindet, sehr langsame. Beim Erwärmen von Bromäthylen äthyl trat auch die erwartete Reaction die Substit 2 Atom Brom durch 2 Aethylgruppen nicht ein durch eine ähnliche Methode Friedel und Lade dem Methylchloracetol durch Zinkäthyl ein Prod haben, in welchem die 2 Atome Chlor durch C_2H_5 ersetzt waren.

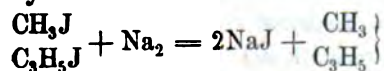
Auch Zinkmethyl wirkt auf Jodallyl wed licher Temperatur noch bei 100° ein. Dage lebhaft Reaction statt, wenn man in das Stückchen Natrium legt und auf 120° erwärn schmolzenen Röhren erhitzte Gemisch war fe

hatte sich in einigen geschwärzt, nur in einer war es ungefärbt geblieben. Diese wurde nach starkem Abkühlen geöffnet. Ihr Inhalt gab bei gelinder Hitze einen sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff, der an Jodwasserstoffsäure gebunden wurde. Diese letztere Verbindung, die bei etwa 115° überging, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_4H_8, H_3 entsprachen. Obgleich die Ausbeute nur sehr gering war, so zeigte sich doch, dass bei Einwirkung von Jodallyl auf Natrium-methyl ein mit dem Butylen identischer oder isomerer Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Eine grössere Ausbeute von diesem Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn man nach der vom Vf. seit längerer Zeit zur Synthese der Kohlenwasserstoffe angewendeten Methode verfährt, nämlich ein Gemenge vom Natrium mit den jodwasserstoffsäuren Aethern erhitzt. So erhielt der Vf. beim Erhitzen von Natrium mit Jodmethyl und Jodallyl, die in dem zweifachen Volumen wasserfreien Aether gelöst waren, ein Methylallyl, was genau die Zusammensetzung des Butylen besass. Die Bromverbindung desselben, $C_4H_8Br_2$, ist eine leicht bewegliche, die Augen stark angreifende farblose Flüssigkeit von 1,8299 spec. Gew. bei 0° . Sie siedet zwischen 156 und 159° .

Erwärmt man die Bromverbindung mit Natrium in geschlossenen Röhren auf 100° , so wird sie rasch zersetzt, indem sich eine weisse trockne Masse bildet. Beim Oeffnen der auf -12° abgekühlten Röhren entweichen Gase, die sich in stark abgekühlten Röhren zu einer Flüssigkeit verdichten lassen, welche ungefähr zwischen -4 und $+8^{\circ}$ destillirt. Die Flüssigkeit verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zu einer zwischen 116 — 118° siedenden Verbindung, welche genau die Zusammensetzung des Jodwasserstoffbutylen besitzt. Das spec. Gew. derselben ist bei 0° 1,643. De Luynes hat für das Jodhydrat des Butylen das spec. Gew. 1,632 bei 0° und den Siedepunkt 118° angegeben.

Der Kohlenwasserstoff, der durch Zusammentreten des Methyls und Allyls entsteht



bildet also mit Brom- und Jodwasserstoffsäure Verbindungen,

welche die Siedepunkte **des Brombutylen** und Jodwas-
butylen besitzen. Aus **diesen Thatsachen** lässt sich a-
neswegs schliessen, dass **das Methylallyl** identisch
Butylen des Butylalkohols **ist**, dagegen spricht die Th-
dass der Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirk-
Natrium auf die Bromverbindung entsteht, bei ein-
niedrigeren Temperatur als **das Butylen** siedet. Du-
suche mit dem ersten aus **Butylalkohol** dargestellte
butylen hofft der Vf. diese **Frage aufzuklären**.

XXXV.

Untersuchung des Chlorkalks.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. 65, p. 530.)

Ueber die Constitution des Chlorkalks und der
Verbindungen herrschen verschiedene Ansichten.
trachtet denselben als Chlortür des Oxydes $(\text{CaO})\text{Cl}$,
ciumbioxid $\text{Ca}\begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{Bmatrix}$, in welchem für ein Aeq. auf O 1
eingetreten ist, $\text{Ca}\begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$, als eine Wasserstoffsuperoxy-
dung $\text{CaO}, \text{HO} + \text{Cl} = \text{CaCl} + \text{HO}_2$, oder endlich als ei-
verbindung $\text{CaO}, \text{Cl} = \text{CaCl} + \text{O}$. Die Versuche von
und Gay-Lussac haben zu der Formel $2\text{CaO}, \text{Cl} =$
 $+ \text{CaCl}$ geführt.

Alle diese Anschauungen stimmen darin überein,
die bleichende Verbindung auf Zusatz der schwächsten
Chlor entwickelt.

Das Verfahren, dessen ich mich bei der Analyse d-
kalks bediente, war folgendes:

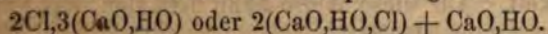
In reinem Chlorkalk lässt sich das Chlor sehr
durch die chlorometrische Methode von Gay-Lussac
men, oder man bestimmt es, nachdem durch Ammo-
unterchlorigsaure Kalk in Chlorcalcium umgewandelt
ist als Chlorsilber $\text{NH}_3 + 3\text{CaO}, \text{Cl} = 3\text{CaCl} + 3\text{HO} +$

Methoden geben bei reinem Chlorkalk gut übereinstimmende Resultate, enthält er jedoch Chlorcalcium, also inactives Chlor, so wird dieses letztere nicht durch die chlorometrischen Methoden angezeigt, wohl aber durch Silberlösung. Die Differenz beider Bestimmungen giebt das inactive Chlor.

Der chlorsaure Kalk kann hierbei nicht durch die gewöhnliche Verfahrungsweise bestimmt werden; es ist mir jedoch gelungen, auf eine von Fordos und Gelis angegebene Reaction eine brauchbare Methode zur Lösung derselben zu gründen.

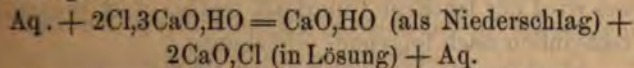
Nascirender Wasserstoff zersetzt die Chlorsäure, man braucht also nur, nachdem der Chlorkalk durch Ammoniak in Chlorcalcium übergeführt worden ist, die verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Zink zu behandeln, um alles chlorsaure Salz in Chlorcalcium überzuführen und dann dieses zu bestimmen.

Der reichste Chlorkalk, den ich erhalten konnte, zeigte 123 chlorometrische Grade und entspricht genau der Formel



Hat sich dieser Körper einmal gebildet, so kann man davon weder das Wasser noch die Verbindung CaO, HO entfernen. Letztere nimmt kein Chlor mehr auf.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt überschüssiges Chlor nicht auf Chlorkalk ein, es entsteht keineswegs chlorsaures Salz. Durch Wasser wird trockener Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt:



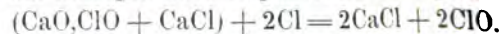
Die wahre Constitution des gelösten Chlorkalks ist wohl die von Balard angegebene: $2\text{CaO}, \text{Cl} = \text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$.

In der That geben die nach den oben angegebenen zwei Methoden ausgeführten Analysen einer verdünnten reinen Chlorkalklösung vollständige Uebereinstimmung. Auch müsste eine solche existiren, wenn der Chlorkalk nur Verbindung von Chlor mit Kalk $(\text{CaO})\text{Cl}$ wäre und wenn man statt der verdünnten Lösung eine concentrirte anwendete. Wenn im anderen Falle der Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Salz und Chlorcalcium wäre, so müsste sich jede dieser Ver-

bindungen nach ihrem Löslichkeitsverhältniss in Wasser sen, die beiden Methoden der Chlorbestimmung müssten a verschiedene Resultate geben. Und wirklich enthält eine concentrirte wässrige Lösung von Chlorkalk einen beträchtlichen Ueberschuss von Chlorealcium.

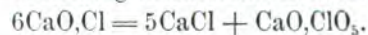
Es ist aber nicht nöthig anzunehmen, dass der trockene Chlorkalk dieselbe Zusammensetzung, $\text{CaOClO} + \text{CaCl}$, wie der in Lösung besitze. Es ist leicht möglich, dass der erstere als eine Verbindung von Chlor mit Kalk angesehen werden muss, die sich nur durch Wasser zersetzt. Auch scheint die verschiedene Einwirkung der Kohlensäure auf trockenen und flüssigen Chlorkalk, wie wir weiter sehen werden, eine solche Annahme zu rechtfertigen.

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf trockenen Chlorkalk, dagegen auf flüssigen nach folgender Gleichung ein:

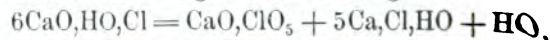


Die freie unterchlorige Säure löst sich hierbei in Flüssigkeit. Auf diese Weise kann man sich sehr leicht unterchlorige Säure darstellen.

Beim Erhitzen verwandelt sich der trockene Chlorkalk nach folgender Gleichung in chlorsaures Salz:

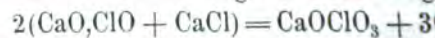


Diese Reaction bedarf nicht einmal der Erwärmung, sondern beschleunigt nur den Process. Die Umbildung eines Moleküls pflanzt sich nach und nach durch die ganze Masse. Hierbei wird der trockene Chlorkalk teigig, giebt Wasser ab, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



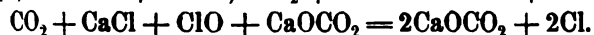
Dagegen ist der Chlorkalk in Lösung viel weniger empfindlich für Hitze zu verändern, man kann ihn mehrere Stunden erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Licht wirkt nicht bemerkbar auf trockenen Chlorkalk ein, dagegen wird flüssiger Chlorkalk leicht in chlorsaures Salz, wahrscheinlich nach folgender Gleichung

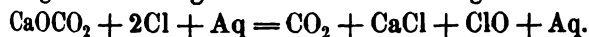


Es muss demnach beim Bleichen der Zeugung einen ganz besondern Einfluss haben.

Man nimmt an, dass die schwächsten Säuren aus dem Chlorkalk Chlor austreiben, z. B.



Man setzt hierbei voraus, dass CaCl sich durch ClO in O und Cl zersetzt. Dass diese Hypothese irrig, ist durch von Williamson angegebene Methode der Bereitung von Chlorkalk nachgewiesen. Es gründet sich diese auf folgende Reaction:



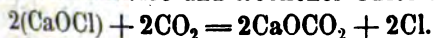
Einen zweiten Beweis giebt die Reaction, die ich zwischen festem Chlorkalk und Chlor erhielt:



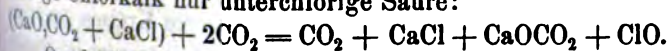
Die Versuche, die ich über die Wirkung der Säuren auf flüssigen Chlorkalk angestellt habe, sind in Folgendem zusammengefasst:

- 1) Alle Säuren treiben aus dem flüssigen Chlorkalk unterchlorige Säure aus.
- 2) Ihre Wirkung endigt hierbei, wenn die in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure nicht Salzsäure oder eine andere oxydable Säure vorfindet.
- 3) Trifft unterchlorige Säure mit Salzsäure oder einer oxydablen Säure zusammen, so entwickelt sich Chlor.
- 4) Unterchlorige Säure wirkt unter allen Umständen nicht auf Chlorealcium ein.

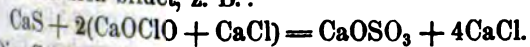
Trockene Kohlensäure und trockener Chlorkalk geben



Dagegen giebt Chlorkalk an feuchter Luft ebenso wie der flüssige Chlorkalk nur unterchlorige Säure:



Oxydable Salze werden durch Chlorkalk oxydirt während Chlorealcium sich bildet, z. B.:



Die Gespinnstfasern können mittelst Chlorkalk durch eine analoge Reaction ohne Beihülfe von Säure gebleicht werden. Der Chlorkalk oxydirt die harzigen Substanzen und wird zu Chlorealcium. Diese Operation gelingt vollkommen in geschlossenen Gefässen ohne Luftzutritt und ohne Gasentwicklung.

XXXVI.

Ueber die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Von

W. A. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. März 1868.)

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntniss desselben fast ausschliesslich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat *). Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde **).

Wenn daher gleichwohl verschiedene neuere Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel



mit oder ohne Fragezeichen ausgedrückt haben, so sind sie von dem Boden der Erfahrung abgewichen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich neuerdings dem Wasserstoffhypersulfide unter ganz eigenthümlichen Bedingungen wieder zugelenkt. Unter den technisch-chemischen Bestrebungen, deren Kenntniss in grösseren Kreisen zunächst durch die Pariser Weltausstellung vermittelt worden ist, dürfte kaum irgend welche ein ähnliches Interesse erregt haben, die in den verschiedensten Formen auftretenden Versuche, in den Bergen von Sodartickständen begraben liegenden Schwefel zu neuem industriellen Leben zu erwecken. Chemiker haben zumal die Processe bewundert, durch welche

*) Ann. de Chim. et de Phys. 47, 79.

**) Thenard führt an, dass alle seine Analysen mehr als 4 Atome Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

Herr Schaffner einerseits und andererseits die Herren P. W. Hofmann und P. Buquet diese Aufgabe zu lösen versucht haben. In gewissen Phasen der hier in Betracht kommenden Reactionen bilden sich oft sehr grosse Mengen von Wasserstoffhypersulfid, und der Verfasser dieser Note hat noch neuerdings bei einem Besuche der chemischen Fabrik von Dieuze, wo der Schwefel in grossartigem Massstabe regenerirt wird, viele Kilogramme dieser merkwürdigen Schwefelverbindung in Händen gehabt.

Unter diesen Umständen war es ihm von Interesse, dass er dem Zufalle die Entdeckung einer Verbindung verdankt, deren Untersuchung einige Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids zu liefern scheint.

Vermischt man eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallfitter erscheinen, und nach zwölf Stunden sind die Wände des Gefässes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von oranienrother Farbe bedeckt, welche man nach dem Abgiessen der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzuspülen braucht, um sie im Zustande völliger Reinheit zu besitzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; ich habe in der That bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem sie sich umkrystallisiren liessen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0,2361 Grm. der rothen Krystalle, im luftleeren Raum getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,5029 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.
- II. 0,6582 Grm. der vacuum-trockenen Krystalle, mit chromsaurem Kalium und Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 1,0819 Grm. schwefelsaures Baryum.
- III. 0,3755 Grm. Substanz gaben 0,6173 Grm. schwefelsaures Baryum.

Mit Zugrundelegung der bekannten Formel des Strychnins führen diese Zahlen zu dem Ausdrucke:



252 Hofmann: **Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.**

		Theorie	Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₂	252	58,33	58,09	—	—
H ₁₄	24	5,56	5,41	—	—
N ₁	28	6,46	—	—	—
O ₁	32	7,43	—	—	—
S ₃	96	22,22	—	22,53	22,55
	432	100,00			

Die Krystalle sind demnach eine Verbindung von 1 Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von Zusammensetzung



In der That spaltet sich die Verbindung in diesem S Uebergiesst man die rothen Krystalle mit concentrirter S felsäure, so entfärben sie sich, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schwaches Strychnin enthält. Die Oeltropfen halten sich längs unverändert, zerfallen aber schliesslich in Schwefelwasser und Schwefel.

Die Untersuchung der scharfdefinierten Strychninverbindung, welche sich ohne alle Zersetzung Monate lang wahren lässt, dürfte die Existenz eines Wasserstoffhypersulfids



also eines Wasserstoffsquisulfids ausser Zweifel setzen. Soll damit aber keineswegs behauptet werden, dass auch noch Hypersulfide des Wasserstoffs von anderer Zusammensetzung gäbe.

Die Bildung der beschriebenen Strychninverbindung, welche ich häufig mit demselben Erfolge dargestellt haben musste, Veranlassung geben, andere Alkaloide in dieser Richtung zu untersuchen. Chinin, Cinchonin, Brucinin, mehrere andere Substanzen ähnlicher Art wurden auf gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumsulfid behandelt, allein in keinem Falle liessen sich ähnliche Erscheinungen beobachten, wie beim Strychnin.

Die Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid ist durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet. Aus der alkoholischen Lösung, welche 2,03 Grm. Strychnin

wurden auf Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium nach zwölfstündigem Stehen 2,287 Grm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2 p.C. der theoretischen Menge. Es wäre zu untersuchen, ob sich die Eigenschaft des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid eine so unlösliche Verbindung zu bilden, für die Darstellung des Alkaloids und unter Umständen selbst für die Auffindung und Abscheidung desselben aus Gemengen verwerthen liesse.

XXXVII.

Notizen.

1) Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern.

Die auf F. Schulze's Verfahren beruhende Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak hat E. Chapman dahin modificirt, dass er statt Zink (wie Schulze) Aluminium anwendet (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 172, Mai 1868).

Das Ammoniak wird entweder durch Titriren oder mit Nessler's Reagens bestimmt, und zu diesem Zweck ist es gut, so ungefähr den Gehalt des Wassers an Ammoniak vor der Ausführung zu wissen. Man verfährt so:

Eine gewisse C.C.zahl des Wassers wird in einer Retorte mit 50—70 C.C. Natronlösung (100 Grm. im Liter) vermischt und davon 100 CC. Wasser abdestillirt, welches auf Ammoniak geprüft wird. Ist letzteres abwesend, so giebt man in die Retorte Aluminiumblech, stellt den Hals etwas aufwärts und fügt in ihn ein schmales Rohr (I), welches mit Salzsäure befeuchtete Bimsteinstücken enthält und hinter dieses ein Rohr (II), welches mit Schwefelsäure befeuchtete Stücke enthält. Letzteres dient, um die Luft mit ihrem Ammoniakgehalt abzuhalten.

Die Retorte bleibt so über Nacht stehen. Nachher spült man den Inhalt von Rohr (I) in die Retorte, legt einen Kühler vor und destillirt etwa den halben Inhalt ab, indem man das Ableitungrohr in 70—80 C.C. reines Wasser untertaucht. Je nach der Menge des übergegangenen Ammoniaks verbraucht man entweder das ganze Destillat oder einen Bruchtheil des-

selben zur Prüfung mit Nessler's Reagens. Wenn d Salpetersäure über 0,0005 Grm. beträgt, so ist das bis auf 5 p.C. sicher, sonst weniger genau.

2) Verhalten der wasserfreien Essigsäure gegen einige Hydrür.

Ueber diesen Gegenstand hat W. Perkin Versuch folgendem Resultat angestellt. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. Decbr. 1867.)

Erhitzt man ein Gemenge von wasserfreier Essigsäure und *Salicylhydrür* bis 150° C. Stunden lang und digerirt mit verdünnter Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit. Man stallisirt die abgepresste feste Masse mehrmals aus Alkohol, so erhält man grosse dicke durchsichtige Tafeln von bis 104° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_5 = C_7H_6O_2 \cdot C_4H_4O_3$. Sie destilliren nur theilweis unzersetzt, lösen sich nicht in Wasser, aber gut in kochendem Wasser, auch in kalter Salpetersäure, jedoch unter Zersetzung. In Wasser zerfallen sie bei 150° C. in die Constituenten Essigsäure und *Salicylhydrür*.

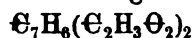
Aethylsalicylhydrür und Essigsäureanhydrid verhalten sich leicht, wenn man sie bis 150° C. zusammen erhitzt, dann wie oben verfährt. Die kleinen glänzenden tafelförmigen Prismen, $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2 \cdot C_4H_6O_3$, schmelzen bei 88 — 89° C., lösen sich nicht in Wasser, leicht in kaltem Weingeist und zersetzen sich nicht, aber mit Kalilauge bei 150° C. in ihre Constituenten.

Methylsalicylhydrür verhält sich gegen Essigsäure genau wie das vorige. Die Verbindung krystallisirt in durchsichtigen Prismen von 75° C. Schmelzpunkt, leichter in Weingeist löslich.

Benzylhydrür hat schon Geuther mit Essigsäure angedeutet. Der Vf. wählte einen etwas andern Weg, indem er beide im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C. dann aus einer Retorte destillirte und bei 100° C. in Natronlauge wechselnd rasch die Operation beendete. Destillat gab, nachdem es zuvor mit

mandelöl befreit war, eine krystallinische Masse, die mit Wasser gewaschen und gepresst die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_4$ hatte. Sie schmilzt bei $45 - 46^\circ C.$ (Hübner 44 — 45°), löst sich äusserst leicht in Alkohol und Aether und giebt merklich grosse Krystalle, wenn sie aus geschmolzenem Zustande kaltet.

Wenn man mit Hübner obige Formel durch



ausdrückte, d. h. es analog mit Würtz's Aethylenacetat annähme, so sollte man erwarten, dass diese Verbindung, mit Wasser erhitzt, einen mit dem Saligenin isomeren zweiatomigen Alkohol geben müsste. Aber diess ist nicht der Fall, sondern sie zerspaltet nur in Essigsäure und Bittermandelöl.

Trotz der einfachen Zersetzungsweisen dieser Körper hält sie der Vf. doch nicht für directe Verbindungen ihrer Bestandtheile.

3) Zur Darstellung des Harnstoffs.

Die schlechte Ausbeute, welche J. Williams stets bei der Bereitung des Harnstoffs nach der allgemein üblichen Methode erhielt, veranlasste ihn zu einer Modification, mit welcher er sehr befriedigende Resultate erzielte. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 63, Febr. 1868.)

Der Verf. bereitete nämlich zuerst durch Schmelzen von käuflichem Cyankalium mit Mennige in einem niedrigen Eisengefäss bei möglichst geringer Rothgluth cyansaures Kali, zog die Schmelze mit kaltem Wasser aus, zersetzte das Filtrat zuerst mit salpetersaurem Baryt und das vom kohlen-sauren Baryt Abfiltrirte mit salpetersaurem Blei. Dieses Salz kann gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, beliebig lange unverändert aufbewahrt werden und liefert mit einem gleichen Aequivalent Ammoniumsulfat und hinreichend Wasser erwärmt reinen Harnstoff in reichster Menge.

Auch die zusammengesetzten Harnstoffe lassen sich leicht gewinnen, wenn man statt des Ammoniumsulfats das betreffende Sulfat der Aminbase nimmt.

4) Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure.
 Ueber die widersprechenden Angaben Girard's und Pugh's einerseits und Wöhler's und C. Lea's andererseits hat Stenhouse durch neue Versuche Licht zu verbreiten gesucht (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 150, April 1868).

Auf 1 Th. Pikraminsäure wurden 3 Th. kochende Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. gegossen, wodurch sehr heftige Reaction eintrat. Nach deren Beendigung schied sich im Verlauf einiger Zeit eine krystallinische Substanz in reichlicher Menge ab, die man auf ein Filter von Schießbaumwolle warf, und die durchgelaufene Flüssigkeit liefe ebenfalls Krystalle.

Die ersten Krystalle, welche man auf porösem Papier trocknete und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirte, zeigten Zusammensetzung und Eigenschaften des von Griess beschriebenen Diazodinitrophenol, $C_6H_2N_2(NO_2)_2O$.

Die zweiten Krystalle besaßen Eigenschaften, die Zusammensetzung der Pikrinsäure, deren Silbersalz dargestellt und analysirt wurde.

Es haben somit Girard und Pugh Recht, in der Hauptung, dass Pikrinsäure entstehe, und auch Wöhler und Lea sind nicht im Unrecht, wenn sie eine andere Zusammensetzung annehmen. In den meisten Versuchen Vf. in jenem Process weit mehr Diazodinitrophenol als Pikrinsäure, einmal aber auch gerade umgekehrt. Unter verschiedenen Bedingungen diess abhängt, hat er nicht näher er-

XXXVIII.

Chemische Untersuchungen über den Harnfarbstoff.

Mittheilungen aus dem pathologischen Laboratorium des
St. Thomas-Hospitals zu London.

Von

J. L. W. Thudichum, M. D.

über das Uromelanin, ein Zersetzungsproduct des Urochroms.

1) Ueber das Uromelanin.

In dem physiologisch-chemischen Versuch über das Urochrom, welchem im Jahr 1864 von der damals zu Cambridge versammelten British Medical Association die zu Ehren ihres Gründers, des jetzt verstorbenen Sir Charles Hastings, gerade neugestiftete goldene Medaille zuerkannt wurde, habe ich eine Substanz beschrieben, welche bereits von Preuss vor mehr als sechzig Jahren erhalten und von ihm „besondere schwarze Materie“ genannt worden war. Diese Verbindung war allen späteren Forschern über den Harn entgangen, und wurde erst durch meine Untersuchungen der Vergessenheit entrzogen und neu ans Licht gebracht.

In wenigen Analysen bestimmte ich ihre Zusammensetzung und stellte eine empirische Formel auf, mit dem Zuegen, dass die allgemeinen Eigenschaften des Körpers auf ein höheres Atomgewicht als das in der Formel ausgedrückte, hindeuteten. In der Folge stellte ich nun aus grossen Mengen Rohmaterial ziemlich bedeutende Mengen dieses Körpers dar, so dass ich endlich über zwölf verschiedene Präparate verfügte, deren Zusammensetzung feststellen und viele Verbindungen mit Metallen in verschiedenen Verhältnissen darstellen und analysiren konnte. Da es mir gelungen ist, das Atomgewicht des Uromelanins und sein Verhalten in dreizehn Salzen mit fünf Metallen zu ermitteln, so zögere ich nicht, diesen sowohl in rein chemischer als auch in physiologischer Beziehung wichtigen und interessanten Körper den Errungenschaften der Thierchemie einzureihen und den Mitarbeitern auf diesem Felde näher bekannt zu machen.

2) Darstellung des Uromelanins aus gefaultem Harn.

Reiner normaler menschlicher Harn wird in eine Schwefelsäureflasche gefüllt und nach sorgfältigem Verschluss des Gefässes 12 Monate lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird der klare zersetzte Harn mit einem Heber aus der Flasche genommen und ohne Filtration sogleich im Dampfbad eingeeengt. Während des Verdampfens nimmt der vorher klare und gelbe Harn eine dunkelbraune Farbe an und wird nicht selten schwarz. Es ist kaum möglich, die concentrirte Flüssigkeit zu filtriren. Sie wird desshalb sofort mit Schwefelsäure behandelt. Uromelanin, Uropittin und Omicholin und viel Benzoëssäure werden dadurch niedergeschlagen. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird zunächst mit kochendem Wasser erschöpft und dadurch von Benzoëssäure und anderen löslichen Materien befreit. Sodann werden Uropittin und Omicholin mit kochendem Alkohol ausgezogen. Es bleibt nun unreines Uromelanin als schwarzes Pulver auf dem Filter zurück. Dieses wird nun in möglichst wenig kaustischer mit viel Wasser verdünnter Kalilösung aufgenommen und filtrirt. Dieser Process des Filtrirens ist die grösste Schwierigkeit in der ganzen Operation, da ein wenig in der Flüssigkeit suspendirter Schleim das Filter bald verstopft. Man muss daher die Flüssigkeit sehr verdünnen, in hohem Cylinder stehen lassen und nur die obersten klaren Schichten mit Ausschluss der untersten, welche den Schleim enthalten, filtriren. Jedes Filter, das unthätig wird, sollte man sogleich durch ein neues ersetzen. Man muss die Lösungen so lange stehen und absetzen lassen und so oft filtriren, bis sie leicht und ohne Rückstand durch frische Filter gehen. Zu der klaren dunkelrothen, im reflectirten Lichte schwarzen Lösung wird nun verdünnte Schwefelsäure gesetzt, bis das Uromelanin in Flocken niederschlägt und die Flüssigkeit eine stark saure Reaction hat. Nach Absetzen des Niederschlags zieht man die Flüssigkeit mit dem Heber ab und wäscht ferner durch Decantation. Zuletzt rührt man den Niederschlag fünf- bis sechsmal mit starkem Alkohol an und zieht jedesmal mit dem Heber ab, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit Alkohol rein und trocknet. Die Eigenschaften des auf diesem Wege erhaltenen Uromelanins

sind mit dem aus frischem Harn dargestellten identisch. Insbesondere ist es unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, dem es indessen in der Kälte und im frisch gefällten Zustande eine rothe Farbe mittheilt; wenn es indessen trocken und pulverförmig geworden, so färbt es den Alkohol nur beim Kochen. Es ist sehr leicht in ganz verdünnten Lösungen der kaustischen Alkalien und des Ammoniaks löslich und wird daraus durch irgend eine Säure gefällt. Aus seiner Lösung in der kleinsten Menge Ammoniak wird es durch die meisten löslichen Salze der Erden und Metalle gefällt. Die ammoniakalische Lösung des Silbernitrats verursacht keinen Niederschlag in der Ammoniaklösung des Uromelanins, aber der Niederschlag erscheint beim Zusatz von Essigsäure.

Auch die Elementarzusammensetzung und einige Verbindungen des aus gefaultem Harn dargestellten Uromelanins sind mit denen des Uromelanins aus frischem Harn identisch. Die Belege dafür sind unten bei den Silber- und Barytsalzen gegeben.

3) Reinigung des Uromelanins.

Wenn man alle Operationen recht schnell durchführt, erhält man stets ein reines Product durch obiges Verfahren. Da jedoch das Uropittin seine Löslichkeit in Alkohol rasch vermindert, können dem Uromelanin kleine Mengen desselben beigemischt bleiben, die durch Alkohol dann nicht leicht ganz zu entfernen sind. Man verfährt dann wie folgt. Das Uromelanin wird in möglichst wenig äusserst verdünntem Ammoniak aufgelöst und die Lösung nach dem Filtriren auf dem Dampfbad abgetrocknet. Man setzt alsdann wieder die anfängliche Menge Wasser zu und filtrirt die braune verdünnte Lösung von dem unlöslich gewordenen reineren Uromelanin ab. Die Lösung enthält das meiste Uropittin, wenn solches zugegen war, und giebt dann regelmässig mit Silbersalpeter einen durch Kochen zu verdichtenden Niederschlag, der 32,12 p.C. Ag enthält. Bei Gegenwart von Uromelanin wird der Silbergehalt geringer, und erst dann ist die Lösung von Uromelanin rein, wenn aus dieser ganz neutralen Lösung das Salz mit 13,13 p.C. Ag erhalten wird. Das aus der Ammoniaklösung

abgesetzte Uromelanin ist schwarz-glänzend und bildet scheinbar, aber nicht wirklich krystallinische Schuppehen. Dieselben entstehen dadurch, dass das auf dem Porcellan der Schale eingetrocknete Salz beim Verlieren des Ammoniaks sich zusammenzieht und dann abspringt, und zwar in sonderbar regelmässigen Lamellen, deren Bruchlinien alle nach dem Mittelpunkt der Schale gerichtet sind. Im Allgemeinen ist das Uromelanin, sowohl das dichte aus dem flockigen gefällten, durch Trocknen erhaltene, als das schuppige, desto reiner, je glänzender und schwärzer und freier von erdigem Braun es erscheint.

Uromelanin.

4) Verzeichniss der dargestellten Präparate.

A. Präparate die für den Hastings-Price-Essay dargestellt worden waren.

Durch Kochen mit H_2SO_4 .	{	A, I. Aus frischem Harn. Elementaranalysen. C, H und N. Neutrales Ba-Salz. Zink- und Bleiverbindung.
		A, II. Aus frischem Harn. Neutrales Silbersalz. Baryumverbindung.
Durch Zusatz von H_2SO_4 , ohne Kochen.	{	A, III. Aus faulem Harn. Neutrales Silbersalz. Baryum- und Kalkverbindung.

B. Zweite Reihe von Präparaten.

Durch Kochen mit H_2SO_4 .	{	B, I. Aus frischem Harn.
		B, II. Aus frischem Harn. 2 Elementaranalysen.
		B, III. Aus frischem Harn.

C. Dritte Reihe von Präparaten.

Durch Zusatz von H_2SO_4 , ohne Kochen gefällt.	{	C, I. Aus frischem Harn.
Durch Kochen.	{	C, II. Aus frischem Harn. 6 Elementaranalysen.

D. Vierte Reihe von Präparaten.

Durch Zusatz von Säure, ohne Kochen gefällt.	{	D, I. Aus frischem Harn. Elementaranalyse. Silbersalz. 2 Calciumsalze und Zinksalz.
---	---	--

Durch Kochen mit der Säure.	{	D, II. Aus frischem Harn.
		D, III. Aus frischem Harn.
		D, IV. Aus frischem Harn. Elementaranalyse.
		Silbersalz, zwei Baryumsalze, Zinksalz.

5) Allgemeine Eigenschaften des Uromelanins.

Frisch aus der Lösung gefällt, ist es eine schwarze voluminöse käseartige Masse, die sich beim Kochen etwas, beim nachherigen Trocknen sehr stark zusammenzieht und sich sowohl beim Trocknen in der Leere über Schwefelsäure, als auch beim Trocknen im Dampfoden zu einer äusserst harten, brüchigen, glänzend schwarzen Masse zusammenzieht.

Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, namentlich im frischgefällten Zustand und beim Kochen löslich. Es löst sich etwas in Essigsäure, besonders beim Kochen; in dieser Lösung giebt Quecksilberoxydnitrat einen rothen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation giebt es weisse Dämpfe aus, welche sich zu einem Oel verdichten; es wird kein krystallinisches Sublimat erhalten. Die Dämpfe oder das Oel sind neutral und bleichen die Farbe des Lakmus, ohne sie wie Säure oder Alkali zu verändern. Sie geben keine Reaction auf Anilin. Mit Quecksilberoxydnitrat geben sie namentlich beim Kochen eine charakteristische rothe Reaction und roth gefärbten Niederschlag. Der Destillationsrückstand ist eine dichte Kohle von dem Volum der verwandten Substanz.

In Salpetersäure löst sich das Uromelanin leicht, schnell beim Kochen und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit. Selbst bei längerem Erhitzen erfolgt keine sehr heftige Reaction, obwohl viel rothe Dämpfe weggehen. Der Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt eine orangerothe Materie, die leicht in Alkohol löslich ist und mit Baryt eine unlösliche Verbindung eingeht. Dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne ab, so bleiben zwei Körper, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist.

Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin und bildet eine purpurrothe Lösung. Baldiger Zusatz von Wasser fällt alles Uromelanin und die Flüssigkeit bleibt hell und farblos.

Lässt man jedoch die Lösung 24 Stunden lang stehen, fällt Wasser nur einen Theil, ein anderer Theil des Uromelanins bleibt ungelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaurem Baryt gekocht, so erhält man ein farbloses Filtrat. Weilsich daher eine Sulfosäure bildet, so ist ihr Barytsalz löslich.

Behandelt man den frischgefällten, nach dem Auswaschen in Wasser suspendirten Körper mit Chlor, so erhält man eine bräunliche in kochendem Alkohol lösliche Substanz. Während des Erhitzens des Alkohols schmilzt ein Theil der Substanz zu einem braunen Harze zusammen, löst sich jedoch bei dauerndem Erhitzen mit frischem Alkohol. Die vereinigten Lösungen setzen beim Abkühlen gelblichrothe amorphe Flocken ab. Diese Flocken sind nicht wieder ganz in Alkohol löslich, wahrscheinlich weil der gechlorte Körper während des Kochens sich etwas verändert.

Unter gewissen noch nicht näher ermittelten Umständen wird das an sich leicht in Alkalien lösliche Uromelanin eine ganz unlösliche Modification verwandelt. Zuerst in Ammoniak unlöslich, bleibt aber noch in kochender Lauge löslich und ist daraus gefällt, auch wieder in Alkohol löslich. Allein ein Theil wird endlich auch in kochender Lauge unlöslich. Diess Verhalten ist merkwürdig, da die Zusammensetzung des löslichen Uromelanins mit dem unlöslichen schwarzen Farbstoff der Choroides nach Soret gut wie identisch ist. Es wäre daher möglich, dass das Uromelanin mit dieser unlöslichen Modification von Uromelanin schwärzt ist.

6) Elementar-Zusammensetzung des Uromelanins

Präparat (A, I) aus frischem Harn.

- a) 0,2862 Grm. gaben 0,5985 CO_2 = 0,1632 oder 0,1452 H_2O = 0,016 Grm. oder 5,3 p.C. C.
- b) 0,2765 gaben 30,0 C.C. Stickstoffgas; Temperatur 17,5° C.; Barometer = 766,06 Mm.; Gewicht des Stickstoffs 0,03501 Grm. oder 12,60 p.C. N.

(Man. sehe auch unter Zinksalz, und Baryum-Bleisalz.)

Präparat (A, III) aus gefaultem Harn.

-) 0,6003 Grm. gaben 1,2421 Grm. $\Theta\Theta_2$, gleich 0,33875 Grm. oder 56,43 p.C. Θ und 0,303 $H_2\Theta$, gleich 0,0336 Grm. oder 5,59 p.C. H.
) 0,3581 gaben 0,1886 $H_2\Theta$ und 0,7503 $\Theta\Theta_2$, gleich 58,15 p.C. Θ und 5,95 p.C. H.

äparat (C, II) aus frischem Harn, durch Kochen mit Säure.

-) 0,3605 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,756 $\Theta\Theta_2$ = 57,19 p.C. Θ
0,146 $H_2\Theta$ = 4,49 p.C. H.
) 0,356 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,785 $\Theta\Theta_2$ = 57,8 p.C. Θ
0,158 $H_2\Theta$ = 4,92 p.C. H.
c) 0,3505 ebenso verbrannt, gaben
0,726 $\Theta\Theta_2$ = 56,49 p.C. Θ und
0,154 $H_2\Theta$ = 4,88 p.C. H.
d) 0,381 ebenso verbrannt, gaben
0,803 $\Theta\Theta_2$ = 57,48 p.C. Θ
0,147 $H_2\Theta$ = 4,28 p.C. H.
e) 0,2942 verbrannt wie zuvor, gaben
0,6103 $\Theta\Theta_2$ = 56,57 p.C. Θ
0,119 $H_2\Theta$ = 4,49 p.C. H.
f) 0,254 mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten
0,528 $\Theta\Theta_2$ = 56,69 p.C. Θ
0,112 $H_2\Theta$ = 4,89 p.C. H.

Das Mittel aus diesen 6 Analysen ist

Θ 57,037 p.C.

H 5,658 p.C.

Der in diesem Präparat enthaltene Kohlenstoff entspricht dem in den Analysen der Präparate (A, I) und (A, III) enthaltenen, bleibt aber wie dieser ein wenig unter der durch die Theorie aller Verbindungen ermittelten Menge. Der Wasserstoff bleibt indessen ein ganzes Procent unter der Theorie und der Empirie der eben angeführten Präparate.

Präparat (D, I) vor dem Kochen durch Säure kalt aus frischem Harnextract gefällt.

- a) 0,4908 mit Natronkalk verbrannt, gaben 1,0394 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 13,28 p.C. Stickstoff. Nach

dem Glühen hinterliess das Salz 0,4496 Grm. sches Platin, entsprechend 12,94 p.C. N.

- b) 0,3057 Grm. gaben metallisches Platin, dessen 13,88 p.C. N entsprach. Das Platin enthielt vier noch eine Spur von Kohle.

(Man vergleiche weiter unten das Silbersalz 2Ur: die Calciumsalze 5Ur: 2Ca, und 2Ur: 3Ca, und das Zinksalz 3Ur: 1Zn).

Präparat (D, IV) aus derselben Flüssigkeit wie (D, I, D, II, D, III), aber erst beim dritten Kochen gefällt.

- a) 0,2584 Grm. gaben 0,2260 Pt, gleich 12,40 p.C. N.

- b) 0,2769 Grm. gaben 0,2446 Pt, gleich 12,52 p.C. N.

- c) 0,2316 Grm. gaben 0,1222 H₂O, gleich 5,86 p.C. H
0,4870 CO₂ = 57,34 p.C. C.

(Man vergleiche auch Silbersalz 3Ur: 5Ag, Baryumsalz 5Ur: 2Ba und 2Ur: 1Ba, und Zinksalz 2Ur: 1Zn.)

7) Zusammenstellung der Analysen des freien Uromelanins

	(A, I)		(A, III)		(C, II)	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Θ	57,02	—	56,43	58,15	57,19	57,8
H	5,59	—	5,59	5,95	4,49	4,91
N	—	12,60	—	—	—	—
	(C, II)				(D, I)	
	c.	d.	e.	f.	a.	b.
Θ	56,49	57,48	56,57	56,69	—	—
H	4,88	4,28	4,49	4,89	—	—
N	—	—	—	—	12,94	13,88
	(D, IV)					
	a.	b.				
Θ	—	—			57,34	
H	—	—			5,86	
N	12,40	12,52				

8) Theorie des Uromelanins

Aus den Analysen der Präparate (A, I), (D, IV) und dem Silbersalz 3Ur: 5Ag ergiebt die Analysen von (C, II) einstweilen ausser die Zusammensetzung und das Atomgewicht durch die Formel C₃₆H₄₃N₇O₁₀ ausgedrückt

	Theorie		Empirie
	der Atome	p.C.	Mittel
Ö ₃₆	432	58,93	57,21
H ₄₃	43	5,86	5,74
N ₇	98	13,36	12,88
Ö ₁₀	160	21,58	24,17
	733	100,00	100,00

Da diese Theorie durch die Analysen von zwölf weiteren
 len, darunter drei neutrale Salze und mehrere analoge
 ilze verschiedener Metalle unterstützt und durch kein Ergeb-
 ss der kritischen Forschung bestritten wird, kann sie wohl
 hr nahe an die Wahrheit herankommend betrachtet werden.

9) Zusammenstellung der Uromelanate.

Silbersalze.

Ur : Ag	Ag-p.C. gefunden	Dargestellt aus Präparat
1 : 1	13,47	(A, II) (A, III) (C, I)
2 : 3	18,57	(D, I)
3 : 5	19,94	(D, IV)

Baryumsalze.

Ur : Ba	Ba-p.C. gefunden	
5 : 2	7,20	(D, IV)
2 : 1	8,54	(A, I) (D, IV)
4 : 3	13,28	(A, II) (A, III)

Calciumsalze.

Ur : Ca	Ca-p.C. gefunden	
5 : 2	2,03	(D, I)
4 : 3	4,35	(A, III)
2 : 3	7,27	(D, I)

Zinksalze.

Ur : Zn	Zink-p.C. gefunden	
3 : 1	2,82	(D, I)
5 : 2	3,54	(A, I)
2 : 1	4,42	(D, IV)

Bleisalz.

Ur : Pb	Pb-p.C. gefunden	
3 : 2	15,70	(A, I)

10) **Normales oder neutrales Uromelanin-Silber.**

Ur : Ag = 1 : 1.

Mit Präparat (A, II) aus frischem Harn dargestellt.

Es wurde **eine** neutrale Ammoniaklösung dieses Präparats durch Verdampfen seiner verdünnten Lösung in Ammoniakwasser zur **Trockne** auf dem Wasserbad bereitet. Das löslich gebliebene Salz wurde von dem durch Verlust Ammoniak unlöslich gewordenen Uromelanin durch Waschen getrennt.

Die **dunkelbraune** Lösung wurde mit Silbernitrat getrocknet, der **Niederschlag** durch Erhitzen der Flüssigkeit verdichtet, durch **Decantation**, dann auf dem Filter gewaschen und im Dampföfen getrocknet.

- a) 0,434 gaben 0,1975 H_2O und 0,835 CO_2 = 52,47 und 5,05 H.
- b) 0,3075 Grm. wurden verbrannt und mit etwas Silbernitrat geglüht. Sie ergaben 0,0407 Grm. oder 13,92 p.C. Ag.
- c) 0,3135 Grm. wurden erhitzt und zweimal mit Silbernitrat behandelt, da das Kohlensilber sehr verbrennlich war; der Rückstand wurde in einer Zugkapsel geglüht. Er liess 0,0395 Grm. oder 12,59 p.C. Ag.

Das folgende Salz wurde mit Präparat (A, IV) aus frischem Harn dargestellt.

- a) 0,286 Grm. gaben 0,1355 H_2O und 0,549 CO_2 = 52,47 und 5,05 H.
- b) 0,3375 liessen 0,047 Grm. oder 13,92 p.C. Ag.
- c) 0,33 Grm. liessen 0,0455 Grm. oder 13,78 p.C. Ag.

Mit Präparat (C, I), vor dem Kochen erhalten, dargestellt.

Die **Ammoniaklösung** wurde durch Verdampfen zur **Trockne**, so dass eine Menge Uromelanin unlöslich dargestellt. Der **Silberniederschlag** wurde durch Waschen verdichtet.

- a) 0,1767 liessen 0,0240 Grm. oder 13,58 p.C. Ag.
- b) 0,2388 liessen 0,0324 Grm. oder 13,56 p.C. Ag.

Vu Präparat (D, IV), mehrmals aus Ammoniak umkrystallisirt, dargestellt.

Die Lösung wurde durch Abdampfen ganz neutral gemacht; der Silberniederschlag wurde zweimal gekocht, einmal mit der ersten Lösung, das anderemal mit Wasser.

- a) 0,1955 Grm. liessen 0,0262 oder 13,40 p.C. Ag.
- b) 0,1174 Grm. liessen 0,0158 oder 13,45 p.C. Ag.
- c) 0,1660 Grm. gaben 0,1460 Pt = 12,47 p.C. N.
- d) 0,3046 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5805 CrO_2 und 0,1424 H_2O , gleich 51,97 p.C. Cr und 5,19 p.C. H.

11) Zusammenstellung der Analysen des neutralen Silber-Uromelanats, UrAg.

	(A, II) aus frischem Harn			(A, III) aus faulem Harn		
	a.	b.	c.	d.	b.	c.
Cr	52,47	—	—	52,35	—	—
H	5,05	—	—	5,26	—	—
Ag	—	13,23	12,59	—	13,92	13,78
N	—	—	—	—	—	—

	(C, I) aus frischem Harn, ohne Kochen		(D, IV) aus frischem Harn, mit Kochen			
	a.	b.	a.	b.	c.	d.
Cr	—	—	—	—	—	51,97
H	—	—	—	—	—	5,19
Ag	13,58	13,56	13,40	13,45	—	—
N	—	—	—	—	12,47	—

12) Theorie des neutralen Uromelaninsilbers.

Die Berechnung aus der Zusammensetzung des freien Uromelanins und des später zu beschreibenden zwei drittelsilberigen Silbersalzes führt zu der Annahme, dass bei der Bildung des vorstehenden Salzes ein Atom Wasser aus dem Uromelanin ausgetreten ist. ($\text{Ur} + \text{Ag} - \text{H}_2\text{O}$) Mit dieser Auffassung stimmen die Analysen wie folgt.

	Theorie der Atome	p.C.	Empirie	Quot. durch At.-Gew.	Quot. durch Ag
Cr_{25}	432	52,55	52,41	4,3675	35,2
H_{40}	40	4,86	5,15	5,15	41
N_7	98	11,92	12,47	0,1238	1
O_3	144	—	—	—	—
Ag	108	13,13	13,47	—	—
	822				

13) Halbbasisches Silber-Uromelanat.

$$\text{Ur} : \text{Ag} = 2 : 3.$$

Präparat aus (D, I) vor dem Kochen erhalten.

Das Uromelanin wurde in einem Minimum von Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit einem ungelöst bleibenden Ueberschuss von Uromelanin digerirt. Die filtrirte Lösung wurde zunächst während längerer Zeit gekocht, und da beim Kühlen ein geringer Niederschlag entstand, nochmals filtrirt. Sie wurde dann mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 100—105° C. getrocknet.

a) 0,1788 Grm. liessen beim Verbrennen 0,0332 Grm. oder 18,56 p.C. Ag.

b) 0,1302 Grm. liessen 0,0242 Grm., gleich 18,58 p.C. Ag.
Mittel der beiden Analysen 18,57 p.C. Ag.

Diese Verbindung enthält genau 2 At. Uromelanin auf 3 At. Silber. Sie besteht zur Hälfte aus basischem Salz.

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Uromelanin} - 3\text{H} & = & 1463 \quad \text{Ur} + \text{Ag} \\ 3 \text{ Silber} & = & 324 \quad \text{Ag} \\ \hline & = & 1787 \quad \text{Ur} + \text{Ag} \end{array}$$

Die Theorie dieser Verbindung fordert 18,13 p.C. Ag.

Nimmt man indessen an, dass für jedes eintretende Atom Silber ein H_3O^+ austritt, wie aus dem neutralen Silbersalz, so wird das Atomgewicht der Verbindung 1751, welches 18,67 p.C. Ag. fordert.

14) Zweidrittelbasisches Silber-Uromelanin.

$$\text{Ur} : \text{Ag} = 3 : 5.$$

Erstes Präparat aus (D, IV) (nach dem Kochen).

Es wurde etwas von dieser Substanz (D, IV) in concentrirtem Ammoniakwasser aufgelöst, etwa zur Hälfte der anfänglichen Menge eingekocht und dann mit Silbernitrat gefällt. Das Filtrat und erste Waschwasser war farblos, aber die späteren Waschflüssigkeiten wurden immer dunkler und enthielten etwas Uromelanin, aber kein Silber.

a) 0,119 liessen 0,0238 Grm. oder 20 p.C. Ag.

b) 0,0722 liessen 0,0146 Grm. oder 20,22 p.C. Ag.

Dieses Präparat entspricht der Theorie des Fünffach-Silber-Dreifach-Uromelanin, wie der ausführliche Vergleich

weiter unten ergeben wird. Basisches Uromelaninsilber würde 22,8 p.C. Ag erfordern, beim Abzug von $2H_2O$ jedoch 23,6 p.C.

Aus der obigen Darstellung ergab sich, dass ein Ueberschuss von Ammoniak aus einer Ur-lösung durch Einkochen auf die Hälfte nicht ganz entfernt werden kann. Ein Drittel dieser Lösung wurde mit $BaCl_2$ behandelt und gab das neutrale Baryumsalz (s. No. 16), gerade als ob die Lösung stark alkalisch gewesen wäre (siehe auch Zn-salz No. 22).

Zweites Präparat aus (D, IV).

Das Ur wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung eingedampft, nicht wie beim ersten Präparat auf die Hälfte, sondern zur Trockne. Der Rückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser und liess nur eine ganz kleine Menge ungelöst zurück. Dieser Umstand machte es wahrscheinlich, dass in dem Rückstand noch alkalisches Salz zugegen gewesen war. Die filtrirte Lösung wurde mit Silbernitrat behandelt und der flockige Niederschlag auf dem Filter gewaschen. Das erste Filtrat war farblos, die folgenden Waschwasser waren leicht gefärbt. Bei 100—110° C. getrocknet ergab die Verbindung:

a) 0,1796 Grm. liessen 0,0354 Grm. oder 19,71 p.C. Ag.

b) 0,1901 Grm. gaben 0,0377 Grm. oder 19,83 p.C. Ag.

Mittel der beiden 19,77 p.C. Ag.

c) 0,3568 gaben 0,2606 Pt, gleich 10,36 p.C. N.

d) 0,3104 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5338 CO_2 und 0,1335 H_2O , gleich 46,90 p.C. C und 4,77 p.C. H.

Das Präparat ist daher wie das erste Fünffach-Silber-Dreifach-Uromelanin und seine Theorie wie folgt:

Theorie		Empirie					
der Atome	p.C.	a.	b.	a.	b.	c.	d.
C_{126}	1296	—	—	—	—	—	46,90
H_{124}	124	—	—	—	—	—	4,77
Ag_5	540	—	—	—	—	—	—
N_4	294	20,0	20,22	19,71	19,83	—	—
O_{10}	800	—	—	—	—	10,36	—
	2734	—	—	—	—	—	—
	100,00						

Das Mittel der gefundenen Silbermenge ist 19,94 p.C. Die Analysen lassen aber die Zusammensetzung dieses Körpers

keinen Zweifel und ist die Verbindung eine starke Stütze der im Vorstehenden gegebenen Zusammensetzung und Molekulargrösse des Uromelanins überhaupt. Der Durchschnitt der aus allen direct bestimmten Elementen berechneten Atomgewichte ist 2732, was von der Theorie nur um 2 abweicht. Ferner ergeben sich die folgenden Verhältnisse der Anzahlen von Atomen der Elemente untereinander:

$$\begin{aligned} \text{Ag zu N} &= 1 : 4,2 \\ 5 \times \text{Ag} : 5 \times \text{N} &= 5 : 20,7, \text{ sage } 21 \\ \text{Ag} : \text{H} &= 1 : 26 \\ 5 \times \text{Ag} : 5 \times \text{H} &= 5 : 130 \\ \text{Ag} : \text{e} &= 1 : 21,355 \\ 5 \times \text{Ag} : 5 \times \text{e} &= 5 : 106,775 \\ \text{N} : \text{e} &= 1 : 5,28 \\ 7 \times \text{N} : 7 \times \text{e} &= 7 : 36,96 \\ \text{N} : \text{H} &= 1 : 6,44 \\ 7 \times \text{N} : 7 \times \text{H} &= 7 : 45. \end{aligned}$$

Mit Hilfe einer kleinen Correction für den Wasser führen diese Zahlen zur Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_7\text{O}_{10}$ für das Uromelanin und zu 733 als dessen Atomgewicht.

Drittes Präparat aus (D, IV).

Das Uromelanin, welches aus der zur Darstellung neutralen Silbersalzes (D, IV) benutzten Ammoniaklösung Abdampfen unlöslich geworden war, wurde nach dem in Ammoniakwasser gelöst, verdampft, und die Uromelanin abfiltrirte Lösung mit Silber gefällt. Dasselbe wurde in der Lauge gekocht.

a) 0,1220 liessen 0,0242 Grm. oder 19,83 p.C.

15) Halbsaures Uromelanin-Baryum.

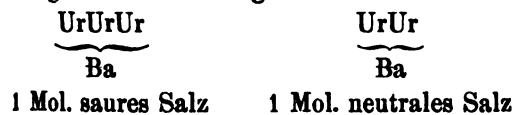
$$\text{Ur : Ba} = 5 : 2.$$

Präparat aus (D, IV) erhalten. Ur wurde in Ueberschuss von Ammoniak BaCl_2 gefällt. Der Niederschlag wurde während acht Tagen mit beinahe hundert Portionen Wasser gewaschen, ehe er sich beständig erwiess und die Filtrate waren.

Getrocknet bei 110°C . ergab er bei

- a) 0,2008 Grm. lieferten 0,0246 BaSO_4 , gleich 7,20 p.C. Ba.
 b) 0,1795 mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3486 CeO_2 und 0,0890 H_2O , gleich 52,96 p.C. Ce und 5,50 p.C. H.
 c) 0,1468 mit Natronkalk verbrannt etc. gaben 0,1230 Grm. Pt, gleich 11,88 p.C. N.

Dieses Salz entspricht der Theorie eines halbsauren, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



	Theorie		Empirie		
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.
Ce_{100}	2161	54,89	—	52,96	—
H_{111}	211	5,36	—	5,50	—
N_{35}	490	12,44	—	—	11,88
O_{20}	800	—	—	—	—
Ba_2	274	6,963	7,20	—	—
	3935				

16) Neutrales Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 2 : 1.

Eine kleine Menge des Präparats (A, I), dessen Elementaranalyse zuerst in den Hastings-Price-Essay angegeben worden war, wurde zu diesem Experimente verwandt. Die Substanz war schwarz, hart und glänzend und gab ein glänzend schwarzes Pulver. Sie löste sich leicht in Ammoniak. Die filtrirte und verdünnte, aber stark alkalische Lösung wurde mit BaCl_2 behandelt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet.

- a) 0,165 des Salzes verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,0257 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,0151 Grm. oder 9,15 p.C. Ba.
 b) 0,3133 gaben 0,0479 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,028162 Grm. oder 8,95 p.C. Ba.
 Mittel dieser Analysen = 9,05 p.C. Ba.

Zweites Präparat aus (D, IV).

Eine stark alkalische Lösung dieses Specimens wurde auf die Hälfte ihres Volums eingedampft und dann durch BaCl_2

gefällt. Während des Waschens wurden die gefärbten Filtrate dunkler und der Baryt verschwand aus ihnen vor dem Uromelanin. Der Niederschlag wurde mit Alkohol fertig gewaschen und analysirt.

- a) 0,2520 Grm. liessen 0,0337 BaSO_4 , gleich 7,86 p.C. Ba.
- b) 0,2076 Grm. liessen 0,0290 BaSO_4 , gleich 8,21 p.C. Ba.
- c) 0,1837 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1464 Pt, gleich 11,30 p.C. N.

Diese Verbindung enthält somit 2 Mol. Ur auf 1 Mol. Baryum, welches 2 At. Wasserstoff ersetzt. Seine Theorie ist wie folgt:

Theorie			Empirie				
der Atome	p.C.		(A, I)		(D, IV)		
			a.	b.	a.	b.	c.
C_{72}	864	53,96	—	—	—	—	—
H_{84}	84	5,24	—	—	—	—	—
N_{14}	196	12,24	—	—	—	—	11,3
O_{20}	320	—	—	—	—	—	—
Ba	137	8,55	9,15	8,95	7,86	8,21	—
	1601						

Das Mittel der Baryumbestimmungen aus zwei Präparaten ist 8,54 p.C. oder der Theorie ganz gleich.

17) Dreiviertelbasisches Uromelanin-Baryum.

$$\text{Ur} : \text{Ba} = 4 : 3.$$

Aus dem Präparat (A, II) von frischem Harn.

Das Uromelanin in dem voluminösen Zustand, in welchem es die letzte Waschung mit Alkohol gelassen hatte, wurde in der möglichst kleinsten Menge Ammoniak gelöst, filtrirt und mit BaCl_2 versetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde während einiger Zeit mit der Flüssigkeit erhitzt, um ihn zu verdichten. Er wurde dann abfiltrirt. Da das zuerst farblose Filtrat beim Nachgiessen von Wasser gefällt wurde, so wurde dem Waschwasser etwas Chlorbaryum zugesetzt. Dann wurde mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen.

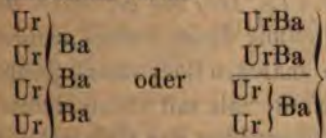
- a) 0,2815 Grm. gaben 0,0595 Grm. schwefelsaures Baryum oder 12,42 p.C. Ba.

Zweites Präparat aus (A, III) aus gefaultem Harn dargestellt wie das obige.

a) 1,0195 Grm. gaben 0,2385 BaSO_4 , entsprechend 0,14023 Grm. oder 13,754 p.C. Ba.

b) 0,8134 Grm. gaben 0,1892 BaSO_4 , entsprechend 0,111244 Grm. oder 13,676 p.C. Ba.

Diese Verbindung besteht aus 2 Mol. basischem Uromelanin und 1 Mol. neutralem Salze.



$4 \times 733 - 6 + 3\text{Ba} = 3337$ erfordert in 100 Th. 12,34

Gefunden im Mittel 13,28 p.C.

Diese Ansicht wird von einem analogen Kalksalz bestärkt.

18) Halbsaures Calcium-Uromelanin.

$\text{Ur} : \text{Ca} = 5 : 2.$

Aus der neutralen Lösung von (D, I).

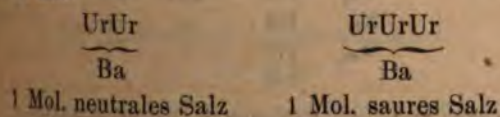
Die Ammoniaklösung wurde durch Digestion mit einem Ueberschuss von Uromelanin neutral gemacht, nach dem Filtriren gekocht und darauf noch einmal von einer kleinen Menge gebildeten Niederschlags durch Filtriren getrennt.

a) 0,3893 Grm. des durch CaCl_2 gefällten und bei 100—105°C. getrockneten Salzes gaben nach Behandlung mit ein wenig Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure 0,0257 CaSO_4 , gleich 1,94 p.C. Ca.

b) 0,1688 Grm., wie a) behandelt, liessen 0,0122 Grm. CaSO_4 , gleich 2,12 p.C. Ca.

Mittel der Analysen = 2,03 p.C. Ca.

Nach diesem Befund ist die Verbindung eine halbsaure und besteht aus



daher dem oben p. 270 beschriebenen Baryumsalz ganz analog. Sein Atomgewicht berechnet sich $733 \times 5 + 80 - 4 = 3741$ und erfordert 2,13 p.C. Ca, was mit den gefundenen 2,03 p.C. genau übereinstimmt.

274 Thudichum: Chemische Untersuchungen über den Harnfarbstoff

Das neutrale, bis jetzt noch nicht dargestellte Calciumsalz $Ur : Ca = 2 : 1$ erfordert das Atomgewicht 1504 und einen Calciumgehalt von 2,65 in hundert Theilen.

19) Zweidrittelbasisches Uromelanin-Calcium

$$Ur : Ca = 4 : 3.$$

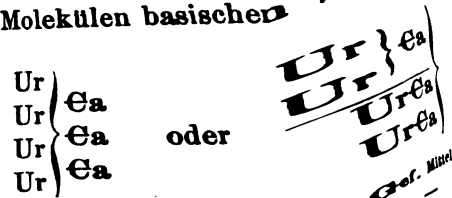
Aus dem Präparat (A, III) von gefäultem Harn dargestellt.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurden dieselben Cautionen wie bei dem analogen Baryumsalz beobachtet. Namentlich wurde das gefällte Salz mit chlorcalciumhaltigem Wasser bespült und der Ueberschuss des Chlorcalciums zuletzt durch Alkohol entfernt.

a) 0,439 liessen nach dem Verbrennen etc. 0,0541 $CaCO_3$ entsprechend 4,92 p.C. Ca , und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammoniak 0,0655 $CaSO_4$, entsprechend 4,3 p.C. Ca .

b) 0,326 Grm. liessen 0,0395 Grm. $CaCO_3$, entsprechend 3,56 p.C. Ca , und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammonium 0,05 $CaSO_4$, entsprechend 4,4 p.C. Ca .

Diese Verbindung ist dem oben beschriebenen Ammoniumsalz analog und besteht aus einem Molekül neutralen und zwei Molekülen basischen Salzes. Sie kann so



Atome		p.C.	gef. Mittel
C_{144}	1728	—	4,35
H_{166}	166	—	—
Ca_3	120	3,93	—
N_{38}	392	—	—
O_{40}	640	—	—
	3046		

20) Ueberbasisches Calcium-Uromelanin

$$Ur : Ca = 2 : 3.$$

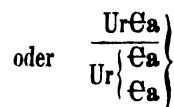
Aus stark alkalischer Lösung von Uromelanin dargestellt. Die Lösung wurde mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag bei 110° C. getrocknet.

Untersuchungen über den Harnfarbstoff. 275

rannt und mit ein wenig Salpetersäure,
elsäure behandelt, liessen 0,0510 Grm.
27 p.C. Ca.

das vorige behandelt, gaben 0,0793
h 7,40 p.C. Ca.

ich ein Salz von dem Symbol



$$33 \times 2 - 6 + 120 = 1580.$$

dert in 100 Th. Gef. Mittel
7,59 7,33

ures Uromelanin-Zink.

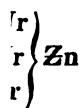
$$\text{Zn} = 3 : 1.$$

arat (D. I) dargestellt.

gelöste Ur wurde während andert-
die Dämpfe mit einem mit Salz-
keine Nebel mehr erzeugten. Die
kvitriol gefällt.

anem Verbrennen liessen 0,0092
p.C. Zn.

eine Verbindung



$$33 - 2 + 65 = 2262,$$

n 100 Th. Gef.
2,82

Uromelanin-Zink.

$$= 5 : 2.$$

von frischem Harn.

niak gelöst, wurde verdampft,
les Uromelanins in Schuppen
ser gelöst und mit Zinkvitriol

- a) 0,132 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0065 Grm. Oxyd, gleich 0,00522 Grm. oder 3,95 p.C. Zn.

Zweites zufällig erhaltenes Präparat.

Die Mutterlaugen von einer Urochrom-Darstellung wurden mit Kalk u. s. f. und endlich mit Chlorzink zur Trennung des Kreatinins behandelt. Das Kreatinin-Chlorzink, welches sich absetzte, wurde erst gewaschen, dann mit kochendem Wasser ausgezogen. Ein gelatinöser brauner Niederschlag blieb ungelöst und wurde, da er dem Uromelaninzink sehr ähnlich sah, analysirt.

- a) Diese Analyse ergab 3,56 p.C. Zn.

- b) Eine zweite mit einer äusserst kleinen Menge des Präparats ausgeführte Analyse gab 3,13 p.C. Zn.

Die Verbindung enthält 2Zn auf 5 Ur und besteht aus



1 Mol. übersaures Salz 1 Mol. neutrales Salz

Ihr Atomgewicht ist 3791, welches erfordert in 100 3,42 Zn, gefunden 3,54 p.C.

23) Neutrales Uromelanin-Zink.

Ur : Zn = 2 : 1.

Mit Präparat (D, IV) dargestellt.

Das Ur wurde in concentrirtem Ammoniak aufgelöst und nach dem Kochen behufs der Austreibung des überschüssigen Ammoniaks mit schwefelsaurem Zink gefällt. Das Filtrat und erste Waschwasser waren farblos, aber bei weiterem Waschen wurden die Filtrate gefärbt. Da sie kein Zink enthielten, wurde mit dem Waschen aufgehört und die Verbindung getrocknet. Das Zink wurde als Oxyd durch Verbrennen bestimmt.

- a) 0,2821 liessen 0,0159 ZnO oder 4,52 p.C. Zn.
b) 0,1615 liessen 0,0087 ZnO oder 4,32 p.C. Zn.
c) 0,1083 Grm. gaben 0,0924, gleich 11,9 p.C. N.

Die Theorie des normalen Zink-Uromelanins vergleicht sich mit diesen Befunden wie folgt.

le At.-Gew.	p.C.	Gef. Mittel
864	—	—
84	—	—
65	4,25	4,42
196	12,81	11,9
320	—	—
1529		

ung dieses Salzes verwandte Lösung war enge, deren zweites Dritttheil das zweite Uromelanin-Baryums geliefert hatte a). Das dritte Dritttheil derselben Lösung nitrat nicht etwa ein normales, sondern solches Salz, welches 20,11 p.C. Ag enthielt

bbasisches Uromelanin-Blei.

Ur : Pb = 3 : 2.

a Präparat (A, I) dargestellt.

rale Lösung wurde dargestellt durch Diakwasser mit einem Ueberschuss von Ur, Zu dem klaren Filtrat wurde Bleizucker-Niederschlag von dem farblosen Filtrat Waschwässer bleifrei waren, wurde der 0—110° getrocknet.

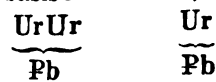
wurden erhitzt, bis sie zu glimmen anfin-Masse sprühte, wurde zugedeckt. Nach zzen wurde Ammoniaknitrat zugesetzt und i Tigel erhitzt. Zuletzt wurde starke Hitze blieben 0,0425 Grm. PbO, gleich 0,03945 3 p.C.

leicht erhitzt und weniger ging durch Fun- als in der Analyse a). Es blieben 0,0755 PbO. Nach Auszug des PbO durch Essig-n 0,0385 Pb; das ausgezogene PbO wog Grm. und enthielt 0,0343 Pb. Es waren em 0,45 Grm. Uromelanat 0,0728 Grm. oder b enthalten.

hessen 0,091 Pb und PbO. Nach Auszug thrend dessen die Bildung einer in kochen-

dem Wasser, Salpeter- und Essigsäure unlöslichen
 b) beobachtet wurde
 Essig- oder Salpetersäure waren frei von H_2SO_4), b
 0,041 Pb, so dass 0,05 PbO, gleich 0,04641 Pb
 zogen worden waren. Das Präparat enthielt fo
 0,08741 Grm. oder 15,86 p.C. Pb.

Nach der Berechnung besteht dieses Präparat aus
 neutralen und 1 Mol. basischen Salzes,



und hat das Atomgewicht $733 \times 3 - 4 + 414 = 2609$.

Diess erfordert in 100 15,860 Pb. Gefunden im
 15,703 Pb.

25) Gechlortes Uromelanin.

Frisch gefälltes und gereinigtes Uromelanin w
 Wasser vertheilt und mit Chlorgas behandelt. Es
 bräunlich und war nach dem Filtriren und Waschen
 kohol beim Kochen löslich. Die vereinigten Lösungen
 beim Kühlen gelblichrothe amorphe Flocken ab.

a) 0,4558 Grm. im Vacuum getrocknet, gaben 0,789

CO_2 , gleich 0,2152 C oder 47,2 p.C. C und 0,18

H_2O , gleich 0,0201 oder 4,4 p.C. H.

Die 47,2 p.C. C führen zum Atomgewicht 915, we
 noch Uromelanin als 733 darin 36 At. C annimmt.
 terschied führt zu 5 At. Chlor.

Atome		p.C.	Gef. a.
C ₃₆	432	47,7	47,2
H ₃₆	38	4,19	4,4
Cl ₅	177,5	19,60	—
N ₇	98	—	—
O ₁₀	160	—	—
		905,5	

Ueber den Ursprung und die physiologische und
 gische Bedeutung des Uromelanins.

Das Uromelanin ist nicht als solches im Harn
 sondern bildet sich durch die Zersetzung (durch Fä
 den Einfluss von Schwefelsäure und Zeit oder Sch

darin enthaltenen complicirten Körpers. Das Urochrom oder der Harnfarbstoff. Urochrom unter dem Einfluss der Fäulung wird es nicht unmittelbar Uromelanin, sondern oxydirte Substanz von hellgelber Farbe, welche mit Sauerstoff schnell braun wird. Beim Eindampfen des faulen Harns an der schwarzen Farbe annimmt und zum Theil ge-

ene Substanz war es, der in Verbindung mit Ammoniak der gefaulte Harn seinen blauen Färbereis verdankte; das Ammoniak löst das Uromelanin reducirt ihn; die zu färbenden Substanzen eingetaucht und bei späterem Aussetzen nehmen sie die blaue Farbe an. Da 300 Pfund Harn nöthig gewesen sein sollen (ich kenne aus Traditionen), um ein Pfund Indigo zu färben, so kann man sich ungefähr einen Theil dieser Quantität Harn enthaltenen Melanin vorstellen, immer angenommen, dass Melanin im faulen Harn enthaltene oxydirbare Sub-

stanz. Das Atomgewicht des Uromelanins von der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ ist 733, und da ferner das Uropittin und andere lösliche Producte aus dem Urochrom eine Substanz ein Atomgewicht 1000 weit übersteigt. Diess macht es nun nach den gegenwärtigen Ansichten über die Zusammensetzung des Uromelanins für einen Abkömmling zu halten. Nach den Bestimmungen von Warzenbach hat die Formel des Eiweisses $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. Uromelanin enthielte daher genau die Hälfte der Elementarstoffatome im Eiweiss und beinahe die Hälfte des Wasserstoffs. Nach den Untersuchungen von Warzenbach hätte das Eiweiss das Atomgewicht 1467, der Käsestoff aber wäre aus einer Halbierung entstanden und hätte nur 806. Wäre diese An-

sieht richtig, so müsste nach der hier angenommenen Atomzahl für den Schwefel obige Formel für das Eiweiss verdoppelt und die Formel selbst dem Käsestoff zugeschrieben werden. Aber selbst wenn man dem Eiweiss die Atomzahl 3224 beilegte, würde es schwer sein, ein Zersetzungsproduct wie das Urochrom, von wahrscheinlich über 1000 Atomgewicht, daraus herzuleiten. In der That, wenn man bedenkt, wie das Uromelanin selbst mit Metallen Verbindungen liefert, die über 3500 Atomgewicht gehen, muss man verlangen, erst alle möglichen und wahrscheinlichen Verbindungen des Eiweisses zu kennen, ehe man die hier angedeutete Speculation viel weiter führen kann.

Wenn es sich bestätigen sollte, dass dem Hämoglobin das hohe Atomgewicht von über 13000, welches ihm jetzt zuweilen zugeschrieben wird, zukommt, so liesse sich die Ableitung des Urochroms aus diesem Körper vielleicht eher annehmen. Manche Autoren haben die Farbstoffe der Galle von dem Farbstoff des Blutes, den sie als Hämatin definirten, abgeleitet. Die vorgebrachten Gründe für diese Ansicht waren entweder speculativ oder beruhten auf ganz falschen Analysen. Man fand ein wenig Eisen und nahm diess geradezu als Beweis der Gegenwart des Radicals des Hämatins. Ich habe gezeigt, dass der rothe Gallenfarbstoff ein relativ sehr einfacher Körper ist, das Atomgewicht 163 besitzt und sich leicht unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäure-Ausgabe noch weiter vereinfacht. In seinen Krystallen existirt kein Eisen und die Aschen der Metallverbindungen seiner amorphen Modification sind ebenfalls eisenfrei. Ebenso verhalten sich das in der Menschen-galle vorherrschende Bilifuscin und andere abgeleitete Körper. In der That, es ist mir kein einziges Factum bekannt, welches erlaubte den Gallenfarbstoff in Beziehung zum Hämatin zu bringen.

Auch das Urochrom kann sicherlich nicht von dem Hämatin abgeleitet werden. Mulder hatte dem Hämatin die Formel (alte Notation) $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$, Atomgewicht = 404 beilegt. Selbst wenn man diese Formel gemäss der durch das Eisen gegebenen Nothwendigkeit verdoppelt und die ganze Theorie wie folgt berechnet

Atome		p.C.
C ₄₄	528	65,35
H ₄₄	44	5,44
Fe	56	6,93
N ₆	84	10,40
O ₆	96	11,88
808		

er Unzulänglichkeit des Stickstoffs noch
und noch viel weniger ein Atom Uro-

r neuere Autoren, wie Nollet und H.
lt des Hämatins auf 7,28 und 8,96 p.C.
e Schriftsteller stellt geradezu das
atins von der Formel (alte Notation)
rch eine angebliche Verbindung mit
äminkrystalle) als 909 auf. Wegen
on Eisenatomen lässt sich diese Formel
ss also verdoppelt werden und wird
tische salzsaure Hämatin (2HCl) +
us einem solchen Körper nun liesse
rom ableiten. Doch habe ich Zweifel
e Häminkrystalle salzsaures Hämatin
mit Salz dargestellt, Salzsäure ent-
cherlich zufällig: denn ich habe Hä-
biedenste Weise aus Hämatinlösungen
iure sicher nicht gegenwärtig war.
land zur Annahme eines niedrigern
matin und folglich zur Ansicht hin,
m Hämatin nicht hergeleitet werden
st sicherlich nicht ein Abkömmling-
t sicher eisenfrei. In den anderen
Urochroms kommt indessen zuwei-
nig Eisen vor, das indessen wegen
s jetzt keine genauere Erklärung
Ableitung vom Blutfarbstoff hin-
gendes dabei denken. Das Uro-
t Derivat des Hämatins, sondern
Hämoglobin, welches das Hämatin
das Hämoglobin sich in Eiweiss-

körper und eisenhaltiges Hämatin spaltet, so spaltet Urochrom in eisenfreies Uromelanin, Omicholin und in eisenhaltigen Stoff, der zuweilen in kleiner Menge gefunden wird.

Sollte sich dieser Gedanke als richtig erweisen, so wäre die Menge des ausgeschiedenen Urochroms ein Massstab für die Menge des in gegebenen Zeiten zerstörten Hämatins, die Menge des in gegebenen Zeiten zerstörten Hämatins abgeben können. Wäre es ferner möglich zu ermitteln, wie viel Uromelanin aus einer gegebenen Menge Urochrom erhalten werden kann, so liesse sich die Menge des Urochroms so lange aus der leicht bestimmbaren Menge Uromelanins, welche es liefert, feststellen, bis eine quantitative Bestimmungsmethode des Urochroms gefunden sein würde.

Vor mehreren Jahren wurden im Hospital zu Prag chemische Untersuchungen angestellt, welche es wahrscheinlich machten, dass Melanigen oder Uromelanin constant in melanotischen Geschwülsten, namentlich in derartigen Krebsen vorkommt. Das „Melanin“ freilich, welches die Prager Beobachter aus dem Harn von Kranken erhielten, die an melanotischen Geschwülsten oder Krebsen litten, ist weiter nichts, als das Uromelanin, welches jedem Harn zu erhaltende Uromelanin. Da diese indessen angegeben, dieselbe Substanz aus den Geschwülsten selbst dargestellt zu haben, so ist damit eine wichtige Untersuchung angeregt.

Heintz hat indessen das Pigment aus einer melanotischen Geschwulst mit dem nachstehenden Resultat analysirt, welches keinen Vergleich des Pigments mit Uromelanin gestattet.

C	53,44
H	4,02
N	7,1
O	35,44

Interessant ist der folgende Vergleich der Zusammensetzung und Theorie des normalen Uromelanins mit der Zusammensetzung des Pigments oder Melanins der Choroides, welche ermittelt hat.

Melanin		Theorie des
es Auges	Uromelanin	Uromelanin
58,28	57,21	58,93
5,92	5,74	5,86
13,77	12,88	13,36
2,03	24,17	21,85
0,00	100,00	100,00

Uromelanin nähert sich in seiner Zusammensetzung, als der aus seinen Verbindungen des Uromelanins. Später wurde das von Rosow mit dem folgenden Re-

C	54,0
H	5,3
N	10,1
O	30
Asche	0,6

Es scheint sich den von Heintz für das Melanin gefundenen mehr, als den Resultaten war das Präparat offenbar unrein. Diese Angabe nicht dasselbe Vertrauen, zu verdienen.

In diesen Analysen wird das Material für Bestimmungen erschöpft sein. Es ist daher sicher, dass weitere Forschungen auf diesem Gebiete chemisch und pathologisch wichtigen Auf-

XXXIX.

Di- und Trichlortoluole.

Von

W. R. M. und A. Kuhlberg.

(Ann. de St. Pétersbourg t. 12, p. 547.)

In der vorliegenden Handlung*) wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol Verbindungen entstehen, insofern bei

n. 189, 332.

Siedehitze das **Chlor** den Wasserstoff im Methyl des Toluols ersetzt, in der **Kälte**, oder bei Gegenwart von Jod hingegen, das Chlor an die **Stelle** des Wasserstoffs im Phenyl des Toluols tritt. Die **Theorie** liess demnach **drei** isomere Formen des *Bichlortoluols* und **vier** Formen für jedes folgende Substitutionsproduct voraussehen *). Um die Einzeldarstellung aller dieser isomeren Modificationen zu ermöglichen, war durch den Versuch zu entscheiden, ob die bei der Darstellung des Monochlor-Toluols gemachten Erfahrungen sich auch auf die Darstellung der höher gechlorten Substitutionsproducte anwenden lassen würden. Das Experiment hat dieses bestätigt. *Gegen Chlor verhalten sich die Chlorderivate des Toluols, wie Toluol selber.* Gleichgültig **wie viel** und **wo** das Toluol schon Chlor enthält, lässt man in der Siedehitze Chlor auf das Derivat einwirken, so findet eine Vertretung des Wasserstoffs im *Methyl*, bei Gegenwart von Jod aber im *Phenyl* des Toluols statt. Die Reindarstellung aller isomeren Formen des gechlorten Toluols bietet demnach keine Schwierigkeiten. Wie man leicht ein- sieht, kann die Darstellung mehrerer Isomeren auf zweierlei Weise stattfinden. Das gechlorte Benzylchlorid $C_6H_5Cl \cdot CH_2Cl$ z. B. wird sich, vom Chlorbenzyl ausgehend, durch Behandeln mit Chlor bei Gegenwart von Jod oder aus *Chlortoluol*, $C_6H_4Cl \cdot CH_3$, darstellen lassen, durch Einwirken von Chlor in der Siedhitze darauf, u. s. w. Wir wollen hier schon die vorläufige Mittheilung machen, dass sich das oben Gesagte nicht allein auf Di- und Trichlortoluole beschränkt. Ganz nach demselben Schema lassen sich *Tetra-Chlortoluol* u. s. w. in allen isomeren Formen darstellen, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet werden soll.

I. Isomere Dichlortoluole von E. Neuhof.
 Von den drei der Theorie nach möglichen Formen der Dichlortoluole
 $C_6H_5(CHCl)_2$ $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ $C_6H_3Cl_2(CH_3)$
 Bittermandelöl-Chlorid Gechlortes Benzylchlorid Dichlortoluol
 ist die **erste** die bekannteste. Sie wurde durch Behandeln von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid erhalten. Sie e

*) **Ann.** d. Chem. u. Pharm. **189**, 340.

Chlor in siedendes Toluol geleitet gleich früher zuweilen beobachtet, kalten werden. Sie entsteht leicht Toluols mit Chlor in der Siedhitze in Chlor, bei Gegenwart von Jod, entliche *Dichlortoluol* endlich ent-Chlor auf Toluol, bei Gegenwart

tol, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$.

t leicht, sobald in mit etwas Jod erliche Menge Chlor geleitet wird. itig, ob sich die Flüssigkeit dabei r vertritt, bei Gegenwart von Jod, urnur den Wasserstoff des Phenyls. in das Methyl des Toluols. Um bstitution zu überzeugen und nicht niren zu verlieren, giebt man eine einen tarirten Kolben und wägt it. Um in $C_7H_6Cl_2$ überzugehen, 5 Th. an Gewicht zunehmen. Man zunächst mit Wasser, dann mit r Chlorealcium und scheidet das luol durch wiederholtes Fractio-

AgCl.

Ber.	Gef.
55,9	—
44,1	43,7
100,0	

ie bei 196° vollkommen unzersetzt hat fast denselben Geruch wie et sich durch eine hohe Indifferenz n von Aetzkali oder von Schwefelrkung darauf. Von Chromsäure sehr langsam angegriffen. Man re (Dichlordracylsäure) $Cl_2 \cdot CO_2H$, en Stelle berichtet werden soll.

2) *Gechlortes Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$.

Das Auftreten dieses Körpers ist schon früher beobachtet, der Körper selbst aber nie rein dargestellt worden. Beim Behandeln des *früher* Dichlortoluol genannten Products der Einwirkung von Chlor auf Toluol mit alkoholischem KHS wurden schöne Krystalle erhalten, welche der Formel



entsprachen *). Ebenso beobachtete Naquet **) beim Behandeln seines Dichlortoluols mit alkoholischem Kali die Bildung einer bei 218° siedenden Flüssigkeit, $C_6H_4Cl \cdot CH_2C_2H_5O$. Diese Derivate deuten auf das Vorhandensein der Verbindung $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ im sogenannten Dichlortoluol, die Verbindung selbst konnte aber nicht daraus abgeschieden werden.

In reines, bei 176° siedendes Benzylchlorid, $C_7H_7Cl = C_6H_5CH_2Cl$, giebt man etwas Jod und leitet die erforderliche Menge Chlor ein. Man wäscht dann mit Kali, entwässert und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant bei 213 bis 214° siedendes Präparat.

Genau derselbe Körper entsteht, wenn man in zum Sieden erhitztes Chlortoluol, $C_6H_4Cl \cdot CH_3$, die erforderliche Menge Chlor einleitet und fractionirt. Diese Methode ist entschieden der ersteren vorzuziehen. Durch die Gegenwart des Jods entstehen fast regelmässig geringe Mengen von jodirten Verbindungen, die dem Präparate äusserst hartnäckig anhängen. So ist es auch schwer, ein absolut jodfreies Monochlortoluol darzustellen. Wir haben unser Präparat meist so oft in Sonne gestellt, bis dasselbe dadurch sich nicht mehr röthete. Wird nun das so gereinigte Chlortoluol in der *Siedhitze* mit Chlor behandelt, so wird dadurch die letzte Spur des beigemengten Jodids um so leichter entfernt. Daher ist das aus Chlortoluol dargestellte gechlorte Benzylchlorid schneller und leichter rein zu erhalten, als das aus Chlorbenzyl bereitete. Wir haben uns übrigens durch ein vergleichendes Studium überzeugt, dass die auf beide Arten erhaltenen Körper $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ vollkommen identisch sind.

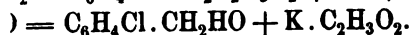
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, 346.

**) Dasselbat, Suppl. II, 250.

CO₂ und 0,083 H₂O.

Ber.	Gef.
52,2	52,2
3,7	4,2
44,1	—
100,0	

rid, C₇, siedet unter geringer Zer-
 Sein Dampf reizt die Augen zu
 loratom fest gebunden, während
 te Zersetzungen eingeht, wie das
 n kann diesen Körper betrachten
 eines gechlorten Alkohols, des
 d in der That lässt sich dieser Al-
 gechlorten Benzylchlorid bereiten.
 einer alkoholischen Lösung von
 h leicht *essigsaurer Parachlor-Ben-*
li verseift, *Parachlor-Benzylalkohol*
 mit Chromsäure geht gechlortes
 ie zugehörige *Parachlor-Benzoë-*



gechlorten Benzylchlorids mit al-
 KHS oder KCN werden leicht
 lten:



I₂CN ist natürlich das Nitril einer



öl-Chlorid, C₆H₅CHCl₂.

er bei der Einwirkung von Chlor
 früher*) beobachtet worden. In
 t**) dieselbe Thatsache in ein-
 Doch ist es ihm, so wenig wie

seinen Vorgängern *), gelungen, das Bittermandelöl-Chlorid aus dem gechlorten Toluol rein abzuschcheiden. Nichts aber einfacher, als sich aus Toluol chemisch reines Bittermandelöl-Chlorid pfundweise darzustellen. Man braucht in zum Sieden erhitztes Toluol so lange Chlor einzuleiten, je 100 Th. desselben ein Gewicht von 175 Th. angenommen haben, und dann zu fractioniren. Es gelingt sehr bald, ein Product von ganz constantem Siedepunkt abzuschcheiden.

0,2374 Grm. eines bei 206° siedenden Präparats gaben
0,426 AgCl.

		Ber.	Gef.
C ₇ H ₆	90	55,9	—
Cl ₂	61	44,1	44,5
	151	100,0	

Die Siedepunktangaben des Bittermandelöl-Chlorids schwanken etwas, indessen nicht mehr, als stets uncorrectirte Siedepunkte bei so hoch siedenden Körpern differiren. Je nach dem Thermometer, den Dimensionen der Retorten, ist natürlich der herausragende Quecksilberfaden ein verschiedener. So fanden wir für aus Bittermandelöl dargestelltes Chlorid den Siedepunkt 202° (in einer kleinen Retorte) und für aus Toluol dargestelltes Chlorid (in grösseren Retorten beobachtet) 204 und 206°. Limpricht giebt den correctirten Siedepunkt 207° (aus Bittermandelöl bereitet).

Natürlich besitzt das aus Toluol dargestellte Bittermandelöl-Chlorid alle Eigenschaften des aus Bittermandelöl erhaltenen. Erhitzt man es z. B. mit essigsaurem Silber erhält man den durch seine Krystallform so ausgezeichnete Bittermandelöl dargestellt hat. Es gelang indessen nur Umwegen, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. M. innert sich, dass auch A. Engelhardt*) das essigsaure Benzol nur in Form eines Oeles erhielt.

Bittermandelöl-Chlorid (aus Toluol) wurde mit trocknem essigsaurem Silber längere Zeit auf 130—150° erhitzt.

*) Vgl. Naquet, Ann. d. Chem. u. Pharm.
Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 366.
Petersb. Akad. Bull. 16, 49.

abgezogen, der Aether verdunstet und weil chlorhaltig, noch ein zweites Mal erhitzt. Das jetzt durch Aether aus selbst bei 20° nicht. Als es aber bei einem noch von der Arbeit Wicke's von essigsaurem Benzoläther in Be- de, erstarrte sofort die ganze Flüssig- ie zwischen Fliesspapier abgepressten rmals aus Aether umkrystallisirt und isgezeichneten Schwalbenschwanzkry- zu rasches Verdunsten der Lösungen eine Blättchen erhalten. Zuweilen is der alkoholischen Lösung noch ie aus der ätherischen.

5078 CO₂ und 0,1166 H₂O.

	Ber.	Gef.
132	63,5	63,3
12	5,7	5,9
64	30,8	—
208	100,0	

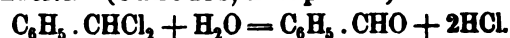
äther, $\left. \begin{matrix} C_7H_6 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix} \right\} O_2$, richtiger gesagt
öl,

. CH(C₂H₃O₂)₂,

Diese Beobachtung wurde an Präpa- ensten Darstellungen bestätigt ge- 30 an, Limpricht*) 39—45° und ung Wicke's, essigsaures Bitter- tzt flüchtig, können wir nicht voll- er Präparat ging bei 220° zum lber. Das ölige Destillat erstarrte odalösung, und es konnten leicht den Krystalle des essigsauren Bit- nen werden. Wahrscheinlich wird von Feuchtigkeit die Verbindung assen.

h molzenen Rohr erhitzt, zerfällt

bekanntlich das Bittermandelöl-Chlorid in Salzsäure und Bittermandelöl. (Cahours, Limpricht)



II. Isomere Trichlortoluole.

Die Theorie deutet 4 Formen eines Trichlortoluols an:

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$
Trichlortoluol	Bichlorbenzylchlorid	Gechlortes Bittermandelöl-Chlorid	Benzotrichlorid

Wie nun leicht begreiflich ist, werden in der *ersten* Verbindung alle 3 Chloratome gleich fest gebunden gehalten, während in der *zweiten* nur zwei Chloratome der Wirkung der Reagentien Widerstand entgegen setzen und in der *dritten* nur eins. In der *vierten* Verbindung endlich treten alle 3 Chloratome mit Leichtigkeit aus.

Alle vier isomeren Formen lassen sich leicht und willkürlich hervorbringen. Lässt man 6 At. Chlor auf 1 Mol. Toluol, bei Gegenwart von Jod, einwirken, so entsteht nur *Trichlortoluol*, ohne jede Spur einer isomeren Beimengung. Noch leichter rein erhält man *Benzotrichlorid*, sobald man das Chlor auf erhitztes Toluol wirken lässt. — Das *Bichlorbenzylchlorid* lässt sich darstellen, indem man in siedendes Dichlortoluol Chlor einleitet, oder indem man Chlorbenzyl mit Chlor, bei Gegenwart von Jod, behandelt. — Das *gechlorte Bittermandelöl-Chlorid* endlich erhält man durch Chloriren von Bittermandelöl-Chlorid, bei Gegenwart von Jod, oder durch Chloriren von zum Sieden erhitzten Monochlortoluol.

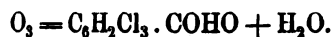
1) *Trichlortoluol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3$.

Diesen Körper, den Limpricht*) zuerst rein dargestellt hat, kann man in beliebiger Menge rein erhalten, sobald man in mit Jod versetztes Toluol so lange Chlor einleitet, bis je 100 Th. Toluol ein Gewicht von 212,5 Theilen angenommen haben. Man schüttelt mit Kali, entwässert und fractionirt. Sollten die bei 235—240° siedenden Antheile nicht sofort erstarren, so kühlt man die Flüssigkeit durch Eis ab, bringt die erstarrende Masse rasch auf ein Filter, presst kalt ab und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 189, 326.

tol um. Wir können in Betreff dieses Limpricht's bestätigen.

t vollkommen unzersetzt bei 235° und ichnet sich durch grosse Beständigkeit is. Die gewöhnlichen Reagentien wirken nicht ein. Nach Limpricht wird er i 200—220° nicht verändert. Nach i concentrirte Chromsäure zu *Trichlor-*



st deutlich, wie *alle drei* Chloratome mässig festgehalten werden.

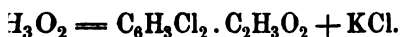
yl-Chlorid, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$.

Körper, indem man in mit Jod ver-
 $H_3 \cdot CH_2Cl$ Chlor einleitet, oder zweck-
chlortoluol in der Siedehitze mit Chlor
ng des Productes geschieht in der
etzten Weise

83 CO_2 und 0,1215 H_2O .

	Ber.	Gef.
14	42,9	43,8
5	2,6	3,2
6,5	54,5	—
5,5	100,0	

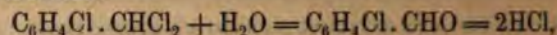
2 Benzylchlorid siedet ohne Zersetzung
oppelte Zersetzungen ein und tauscht
l stehendes Chloratom um. Erhitzt
koholischen Lösung von Kaliumace-
KCl ab und es bildet sich *essigsaurer*



ndelöl-Chlorid, $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$.

steht, sobald man in mit Jod ver-
orid Chlor einleitet. Wir haben zu
ndelöl-Chlorid, aus Bittermandelöl
, angewendet und natürlich völlig
e erhalten. Da während der Ope-

ration, namentlich auch beim Fractioniren, ein Theil des Productes sich durch beigemengte Feuchtigkeit nach der Gleichung zersetzt:



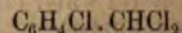
d. h. in Salzsäure und *Parachlor-Benzaldehyd*, so ist das rohe Product mit letzterem und mit dessen Zersetzungsproducten verunreinigt. Man muss desshalb die auf einen constanten Siedepunkt gebrachte Flüssigkeit zunächst mit wässerigem Ammoniak schütteln und dann mit einer Lösung von Natriumbisulfit, um den beigemengten Aldehyd zu entfernen. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, ein vollkommen chemisch reines Präparat zu erzielen: dasselbe enthielt noch Spuren einer Beimengung, deren Natur uns fremd geblieben ist.

1) 0,3425 Grm. gaben 0,515 CO_2 und 0,090 H_2O .

2) 0,350 Grm. gaben 0,5365 CO_2 und 0,1065 H_2O .

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C	84	42,9	41,0	41,8
H	5	2,6	2,9	3,4
Cl	106,5	54,5	—	—
	195,5	100,0		

Das *gechlorte Bittermandelöl-Chlorid* siedet unzersetzt und ganz constant bei 234°. Bei unseren Versuchen wandten wir zuerst aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid an. Da uns deshalb davon jedoch nur eine verhältnissmässig sehr geringe Menge zu Gebote stand, die Destillationen ausserdem in kleinen Retorten vorgenommen wurden, so erklärt es sich, dass wir den Siedepunkt anfangs erheblich zu niedrig fanden*). Ein constanter Siedepunkt konnte überhaupt nicht beobachtet werden, wir fanden nur, dass die Fraction 220—230° viel erheblicher ausfiel, als die zwischen 210—220° und 230—240°. Erst beim Operiren mit aus Toluol dargestelltem Chlorid konnten wir den Körper in erheblicher Menge bereiten. Die kleine Menge des aus Bittermandelöl dargestellten Chlorids,

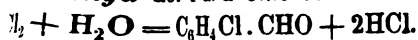


reichte jedoch vollkommen aus, um seine Identität mit dem aus Toluol erhaltenen Präparate festzustellen.

*) Vergl. unsere vorläufige Notiz. Zeitschr. f. Chem. 1867, 512.

verg: Ueber isomere Di- und Trichlortoluole. 293

Chlortes Bittermandelöl-Chlorid mit Wasser
in Rohr auf 170°, so zerfällt es vollständig
in Aldehyd der Para-Chlorbenzoesäure:



Die Lösung gekocht, bildet sich leicht Para-



Die Einwirkung von Chromsäure wurde fil-
trant mit Sodalösung ausgekocht,
Salzsäure gefällt und die gehörig gewa-
schene Calciumsalz verwandelt. Es wurde ein
dass dieselbe Krystallform, Löslichkeit
Wassergehalt zeigte, wie parachlorben-

Bittermandelöl bereitet, verloren bei 150°
gaben 0,127 CaO.

Es verloren bei 150° 0,1355 H₂O.

Trichlortoluol dargestellt, verloren bei 150°
gaben 0,069 CaO.

Das Toluol dargestelltem Bittermandelöl-
verloren bei 150° 0,1865 H₂O und gaben

Ber.	Gef.			
	1.	2.	3.	4.
86,7	—	—	—	—
13,3	13,2	13,3	12,9	12,8
100,0				

Ber.	Gef.		
	1.	3.	4.
88,6	—	—	—
11,4	11,0	11,6	11,3
100,0			

Die Übereinstimmung der analysirten
saurem Calcium ist die daraus ab-
geleitete doch nicht vollkommen
niedrigen, meist bei 206° statt bei
Siedepunkt zeigte. Doch genügt es, die
Lösung, die stark verdünnte Lösung mit
dieses Reinigungsverfahren einige

Male zu wiederholen, um reine, bei 236° schmelzende *Para-chlorbenzoësäure* zu erhalten. Die letzten Mutterlaugen der Calciumsalze lieferten eine geringe Menge eines viel leichter löslichen Salzes, dessen Säure einen sehr niederen Schmelzpunkt zeigte. Diese fremde Säure verdankt offenbar ihre Entstehung der kleinen Beimengung in unserem gechlorten Bittermandelöl-Chlorid. Nur die Säure aus mit Chlortoluol bereitetem Chlorid zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt (s. Analyse 3). Lässt man nämlich auf Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ in der Siedehitze Chlor einwirken, so bildet sich natürlich gechlortes Bittermandelöl-Chlorid.

Die Thatsache, dass im *gechlorten* Bittermandelöl-Chlorid das Chlor sich an derselben Stelle befindet, wie in der *Para-chlorbenzoësäure*, erscheint uns sehr bemerkenswerth. Wie wir nämlich unten zeigen werden, entsteht beim *Nitriren* des Bittermandelöl-Chlorids ein Körper $C_7H_5(NO_2)Cl_2$, der mit Chromsäure oxydirt, nicht *Paranitro-Benzoësäure* liefert, wie man nach Obigem vermuthen sollte, sondern *gewöhnliche Nitrobenzoësäure*. Wir haben daher den interessanten Fall vor uns, dass in den Substitutionsproducten eines und desselben Körpers das Chlor und die Nitrogruppe *verschiedene* Stellen einnehmen. Bis jetzt galt es als Regel, dass die Substitution stets an einerlei Stelle erfolgt, d. h., dass also die Nitrobenzoësäure die Nitrogruppe genau an derselben Stelle enthält, wie die Chlorbenzoësäure das Chlor u. s. f. Da nun ferner Bittermandelöl durch directe Reduction von Benzoësäure entsteht, so haben wir im vorliegenden Falle zum ersten Male die Möglichkeit vor uns, aus einer Stammsubstanz nicht nur die normale Reihe von Substitutionsproducten darzustellen, sondern auch die Parallelreihe der *Paraderivate*. Es ist dieses die erste Ausnahme einer früher aufgestellten Regel*), der zufolge nämlich aus Benzoësäure oder einem Benzoësäure liefernden Körper stets einerlei Chlorbenzoësäure entsteht. Einen noch viel einfacheren Weg zur Darstellung der *Paraderivate* aus einer Stammsubstanz werden wir in einer späteren Abhandlung bekannt machen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 183, 252.

nere Di- und Trichlortoluole. 295

id, $C_6H_5CCl_3$.

von früher bekannte Form des
chischkoff und Roesing*)
h Behandeln von Chlorbenzoyl
pricht**) untersuchte diesen
auer und beobachtete die Bil-
ung von Chlor auf Bitterman-
ln des Toluols mit Chlor. Je-
etzterem Wege den Körper rein
einfacher, als sich pfundweise
rid darzustellen. Man braucht
nge Chlor einzuleiten, bis der
n nicht mehr an Gewicht zu-
ractioniren gewinnt man leicht
edendes Product. Dasselbe ist

O_2 und 0,123 H_2O .

Ber.	Gef.
42,9	42,8
2,6	2,8
54,5	—
100,0	

le für das Benzotrichlorid ange-
tzt man ihn z. B. mit Wasser im
50°, so zerfällt er vollständig in



re war reine Benzoësäure. Sie
is derselben dargestellte Calcium-
öslichkeit und Zusammensetzung

i 150° 0,1975 H_2O und gaben

	Ber.	Gef.
292	83,9	—
54	16,1	16,0
336	100,0	

3, 279.

1. 185, 80 und 189, 323.

		Ber.	Gef.
$(C_7H_5O_2)_2$	242	85,8	—
Ca	40	14,2	14,2
	282	100,0	

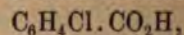
Kocht man das Benzotrichlorid mit Chromsäurelösung, so wird ebenfalls sehr bald Benzoësäure gebildet, welche indessen, in Folge der gleichzeitig frei werdenden Salzsäure, durch Chlorbenzoësäure verunreinigt ist.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass mit der Bildung von Benzotrichlorid die Wirkung des Chlors auf *siedendes* Toluol beendet zu sein scheint. Wir haben bei weiterem Behandeln des Benzotrichlorids mit Chlor in der Siedehitze keine Gewichtszunahme mehr bemerkt. Vielleicht dass bei sehr anhaltender Einwirkung, etwa unter Beihülfe des Sonnenlichts, eine weitere Substitution des Chlors in der Siedehitze ermöglicht werden kann. Jedenfalls geht sie unter gewöhnlichen Umständen nur mit grösster Schwierigkeit vor sich. Es erklärt sich daraus die Leichtigkeit, mit der Benzotrichlorid aus Toluol dargestellt werden kann. Es bestätigt dieses ferner die im Eingange aufgestellte Behauptung, dass beim Behandeln von Toluol und gechlortem Toluol mit Chlor in der Siedehitze das Chlor stets den Wasserstoff des Methyls im Toluol ersetzt. Da mit der Bildung des Benzotrichlorids aller Wasserstoff des Methyls ersetzt ist, so kann folglich das Chlor bei Siedehitze keine weitere Wirkung ausüben. Man braucht aber natürlich nur Jod hinzuzufügen, um sofort eine weitere Substitution zu bewirken. Dieses Mal aber natürlich im Kern. Die hierbei entstehenden Körper sollen später beschrieben werden.

Nach dem Obigen ist es begreiflich, dass die Angaben von Naquet *) über *Trichlortoluol* wenig Werth besitzen. Dieser Chemiker hatte es augenscheinlich mit Gemengen zu thun.

III. Zur Kenntniss der Nitrobenzoëreihe.

Im *Monochlortoluol* $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ steht das Chlor an einer anderen Stelle als in der *Chlorbenzoësäure*,



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 2, S. 248, 249 u. 258.

lation mit Chromsäure nicht in
ie damit isomere *Parachlorben-*
nzoësäure sich vom Toluol nur
n Ersterer der Wasserstoff im
erstoff vertreten ist, so ist es
1 Wasserstoff vertretenden Ele-
ss ist auf die Stellung der sub-
uppen im Kern des Toluols oder
asste uns, die Substitutionspro-
private genauer zu untersuchen.

lorid, $C_6H_4(NO_2).CCl_3$.

tersäure wirkt bei gewöhnlicher
enzotrichlorid ein. Als das Pro-
le, schied sich eine feste Masse
suchung als *Nitrobenzoësäure* er-
ht das dem Benzotrichlorid ent-
alten, weil dasselbe, vielleicht
action bedingt, offenbar durch
ersetzung erfahren hatte:



3 wurde an Baryt gebunden und
rystallisirt. Es zeigte jetzt Kry-
assergehalt des *nitrobenzoësäuren*

lsäure getrocknet, verloren bei

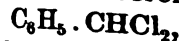
	Ber.	Gef.
2	61,4	—
1,2	25,3	—
2	13,3	12,8
1,2	100,0	

es Baryumsalzes haben wir eine
ësäure abscheiden können, deren
ire Wirkung der freiwerdenden
t. Wir werden in der That später
des Benzotrichlorids ein Derivat
tsteht.

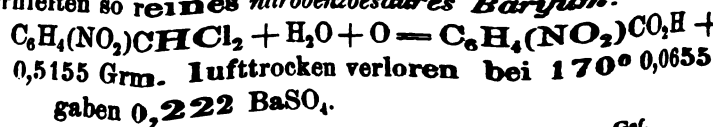
2) Nitriertes *Bittermandelöl*-Chlorid, $C_6H_5(NO_2) \cdot CHCl_2$.

Da sich bekanntlich *) beim Nitriren des *Chlorbenzotrichlorid* aber, wie wir eben sahen, ein Derivat der gewöhnlichen *Nitrobenzoesäure* liefert, so war es interessant, die Wirkung der Salpetersäure auf das zwischen beiden stehende *Bittermandelöl-Chlorid* zu untersuchen. Weil wir beim Nitriren dieses Körpers ein Derivat der *Parachlorbenzoesäure* erhalten hatten, erwarteten wir hier ein Derivat der *nitrobenzoesäure*. Indessen zeigte der Versuch, dass das ein Abkömmling der gewöhnlichen *Nitrobenzoesäure* bildet hatte.

Reines, aus *Bittermandelöl* bereitetes Chlorid,



wurde tropfenweise in höchst concentrirte Salpetersäure getragen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit in viel Eiswasser gegossen, wodurch ein schweres Oel abschied. Dieses Oel ist offenbar der Nitrobenzotrichlorid $C_6H_5(NO_2)CHCl_2$, doch gelang es uns nicht, denselben rein zu gewinnen. Das Oel schied nämlich ein festes ab und zersetzte sich bei der Destillation zum Theile. Wir haben daher auf eine fernere Reinigung verzichtet und dasselbe sofort mit Chromsäurelösung behandelt. Die dadurch gewonnene Säure wurde an Baryt und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt. Wir erhielten so reines nitrobenzoesaures Baryum:



		Ber.	Gef.
$(C_7H_5NO_2)_2Ba$	469,2	86,7	—
	4H ₂ O 72	13,3	12,7
	541,2	100,0	

		Ber.	Gef.
$2(C_7H_5NO_2)Ba$	332	70,8	—
	Ba 137,2	29,2	29,0
	469,2	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 189, 338.

: Ueber isomere Di- und Trichlortoluole. 299

ryumsalze abgeschiedene Säure zeigte gewöhnlichen *Nitrobenzoesäure*.

mandelöl, $C_6H_4(NO_2).COH$.

t das Chlor keinen Einfluss aus auf die pe, wohl aber, wie wir sehen, im Ben- mandelöl-Chlorid. Wir haben es aus r überflüssig gehalten, das Oxydations- ttermandelöls genauer zu untersuchen. löf wurde in bekannter Weise durch dirt und die erhaltene Säure an Baryt en das Baryumsalz der *gewöhnlichen* aus dem Salze abgeschiedene Säure n dieser Säure.

nsalzes verloren bei $150^\circ = 0,164 H_2O$.

Ber.	Gef.
) 13,3 p.C.	13,0

lso vollkommen die Angabe von Ber-

Benzonitril, $C_6H_4(NO_2).CN$.

entsteht beim Lösen von Benzonitril ture *nitrirtes Benzonitril*. Wir haben t verglichen mit dem aus Nitroben- itril und uns überzeugt, dass beide ntisch sind. Das Stickstoffatom im

Bezug auf die Stellung der Nitro- us wie *ein* Sauerstoffatom oder *zwei*

Esäure das correspondirende Nitril nan die Säure zunächst in das Amid, ire mit der äquivalenten Menge PCl_5 beendeter Einwirkung das gebildete der Siedepunkt auf $120-130^\circ$ ge- alten und giesst den Retorteninhalt ekühltes concentrirtes Ammoniak en ab und krystallisirt das Ami

1. 79, 259.

130.

Um das Amid in das Nitril umzuwandeln, erwärmt man Ersteres mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_3 , destillirt das POCl_3 ab und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die erhaltenen Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt ($117 - 118^\circ$), dieselbe Löslichkeit und Krystallform, wie Gerland's nitrirtes Benzonitril.

In der Hoffnung, das noch unbekannte *Nitril* der *Amidobenzoësäure* zu erhalten, haben wir das Nitrobenzonitril der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen, doch ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Reaction in der ange-deuteten Weise durchzuführen.

Erwärmt man Nitrobenzoë-Nitril mit Zinn und concen-trirter Salzsäure, so löst es sich, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt das bekannte *) Doppelsalz von *Zinnchlorür und salzsaurer Amidobenzoësäure*.

0,464 Grm. gaben 0,190 SnO_2 .

		Ber.	Gef.
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}_2$	244,5	67,8	—
Sn	116	32,2	32,1
	360,5	100,0	

Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung gab beim Verdunsten Krystalle von *salzsaurer Amidobenzoësäure*.

0,4495 Grm. gaben 0,365 AgCl .

0,3265 Grm. gaben 0,581 CO_2 und 0,1325 H_2O .

0,407 Grm. gaben 30,2 C.C. Stickstoff bei $15,5^\circ$ und 768,6 Mm.

		Ber.	Gef.
C_7	84	48,4	48,5
H_5	8	4,6	4,5
N	14	8,1	8,8
Cl	35,5	20,5	20,3
O_2	32	18,4	—
	173,5	100,0	

Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaure Amidobenzoë-säure in den bekannten Krystallen erhalten.

Es folgt aus Obigem, dass *Amidobenzonitril* entweder nicht existirt, oder doch so wenig beständig ist, dass es, vielleicht durch die freie Salzsäure, sofort in Amidobenzoësäure über-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 129, 266.

et sich hierbei nicht einmal als Zwischenproduct Amid der Amidobenzoëssäure. — Als wir, um der freien Salzsäure zu mässigen, eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoënitrit mit Zinn und Salzsäure versetzte, trat die Reduction nur langsam ein. Die durch Eisenerz vom Zinn befreite Lösung enthielt Amido- benzoë, gab aber mit Ammoniak einen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Vielleicht war dieses Oel das gelbe Nitrobenzoënitrit. Als die Lösung nach einigen Tagen mit Ammoniak versetzt wurde, entstand kein Niederschlag. Die Lösung enthielt nur noch Amidobenzoëssäure. — Endlich eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoë- säure mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Beim Erwärmen trat Reduction ein, welche verschiedener Weise zu verlaufen scheint. Zuweilen in Oel erhalten, in anderen Fällen blieb jedoch die Flüssigkeit desselben aus. Wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, so hinterblieb ein in Wasser und Salzsäure voll- ständig löslicher Rückstand. In der salzsauren Lösung, die Amidobenzoëssäure enthielt, bewirkte Ammoniak nur eine Trübung, die durch Schütteln mit Aether verschwand. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen öligen Rückstand. Wir haben denselben einstweilen keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

XL.

Mercurialin.

Von

E. Reichardt.

Im Jahrgange 1863 des chemischen Centralblattes, S. 65, erlaube ich mir, die Auffindung eines besonderen Alkaloids in *Mercurialis annua* zu veröffentlichen nebst einigen kennzeichnenden Reactionen und beziehe mich auf weitere Untersuchungen vor, welche nunmehr, nach längerem Aufenthalte, folgen sollen.

In *Mercurialis annua* und *perennis* ist ein und dasselbe Al-

kaloid enthalten, welches ich als *Mercurialin* bezeichne und das in der chemischen Formel mit dem Methylamin, C_2H_5N , übereinstimmt; verschiedene Reactionen veranlassen aber, es für jetzt nicht identisch zu halten.

Darstellung. Dieselbe ist ganz übereinstimmend mit der Gewinnung anderer Alkaloide. Man destillirt von *Mercurialis annua* oder *perennis* Kraut, Samen, ganze Pflanze, mit Wasser und Kalk oder Kali und sättigt das Destillat mit Schwefelsäure, oder destillirt sofort in vorgeschlagene Schwefelsäure über; zur Trockne verdunstet, hinterbleibt sodann ein Genosse von vorwaltendem schwefelsauren Ammoniak nebst schwefelsaurem Mercurialin. Das pulverige Gemisch digerirt man wiederholt mit absolutem Alkohol, welcher fast nur das Mercurialinsalz löst; wird nach wiederholter Behandlung in dem durchlaufenden Filtrate auf Zusatz von Kali oder Natron nur reines Ammoniak entwickelt, so ist das Mercurialinsalz entfernt; der Alkohol wird durch Destillation wieder erhalten. Der nunmehr gewöhnlich mehr flüssige Rückstand der alkoholischen Lösung enthält immer noch Ammoniaksalz und kann auf eine sehr einfache Weise, welche gewiss auch bei anderen flüchtigen Alkaloiden Verwendung finden kann, davon befreit werden.

Man erwärmt nämlich das noch Ammoniak haltende Mercurialinsalz mit Wasser, überschüssigem Kali, Natron oder Kalk, vielleicht im Paraffinbade, und leitet ununterbrochen Kohlensäure darüber. Am geeignetsten wählt man eine mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Kochflasche, der das Destillat weiterführende Gasstrom tritt in 2—3 leere Flaschen ein, welche durch Kautschuck verbunden sind, zuletzt kann durch Säure das etwa noch entweichende Alkaloid gebunden werden. Sehr bald wird die erste zur Vorlage dienende Kochflasche heiss und sämtliches kohlensaure Ammoniak dadurch wieder ausgetrieben, während das weit weniger flüchtige Alkaloid zurückbleibt. Die oft wiederholten Prüfungen ergaben stets in der ersten Condensationsflasche fast oder völlig reines Alkaloidsalz, in den folgenden nur Ammoniak. Erwärmt man übrigens diese Flüssigkeiten auf dem Wasserbade, so entweicht das kohlensaure Ammoniak desgleichen, während das Mercu-

linsalz hinterbleibt, jedoch muss das Eintrocknen vermieden werden, indem dann das Mercurialinsalz sich sehr rasch zersetzt und, analog anderen flüchtigen Alkaloiden, verändert. Es verwandelt daher das kohlensaure Salz sofort in Chlorid und übergeht in die oxalsäure Verbindung.

Wird ganz trocknes Chlorid mit der mehrfachen Menge gebrannten Kalkes vermischt und in einem Glase vorsichtig erwärmt, so entweicht bei einer Temperatur von circa 100° C. eine Menge farbloses Gas, welches an Säure gebunden die Reactionen des reinen Mercurialins ergibt, bei 140° erscheinen ölartige Tropfen, gleichfalls reines Alkaloid. Benutzt man zur Isolirung des Alkaloids Aether oder destillirt unter Anwendung eines Wasserstoffgasstromes, so wird bei der Entfernung des Aethers oder durch den überstreichenden Wasserstoff eine Menge gasförmig mit verflüchtigt, so dass die Gewinnung durch dieses dem Methylamin analoge Verhalten sehr erschwert wird.

Eigenschaften. Das Mercurialin bildet eine ölige, anfangs farblose Flüssigkeit, welche äusserst leicht bei Erhöhung der Temperatur vergast; bei Einwirkung der Luft bräunt sich dasselbe sehr bald und hinterlässt einen braunen harzartigen festen Körper. Das Alkaloid reagirt sehr stark alkalisch, erzeugt bei Annäherung von Salzsäure weisse Nebel und besitzt den intensiven Geruch nach Ammoniak und gleichzeitig nach Mercurialis, erinnert jedoch sehr deutlich auch an Nicotin oder Coniin, besonders bei längerem, schon verändernd einwirkenden Einfluss der atmosphärischen Luft. Frisch dargestellt, reizt es die Augen zu Thränen und ist jedenfalls von nicht geringer narkotischer Wirkung. Diese Eigenschaften beziehen sich auf Mercurialin, welches aus dem reinsten Platindoppelsalze dargestellt wurde, so dass eine Beimischung von Ammoniak nicht mehr vorhanden war und ebenso wenig ein anderer, von der Pflanze herrührender Körper adhären konnte. Wegen der bei höherer Temperatur eintretenden Gasgestalt ist das Studium der Salze demjenigen des reinen Alkaloids vorzuziehen.

Von dem Methylamin würde sich das Mercurialin durch die Eigenthümlichkeit der mit anderen flüchtigen Alkaloiden

gemeinsamen Bräunung und Veränderung an der Luft unterscheiden, sowie auch durch den flüssigen Zustand, in welchem es erhalten werden kann.

Völlig trockenes wasserfreies Mercurialinchlorid mit geschmolzenem Aetzkali in einer einseitig geschlossenen Röhre erhitzt, gab fast kein Gas, namentlich das Destillat in künstlich gekühltem Gefässe aufgefangen wurde, bei circa 140° C. trat dann die ölige alkalische Flüssigkeit mit dem penetranten Ammoniak- und eigenthümlichen Geruch auf.

Die am meisten charakterisirenden Salze sind nach den jetzigen Beobachtungen das Platindoppelsalz und die oxalsaure Verbindung.

Vom Ammoniak, welches bei der ersten Gewinnung des Alkaloids reichlich mit auftritt, lässt sich das Mercurialin namentlich durch das oben angegebene Verhalten des kohlensauren Salzes sehr leicht trennen, jede Verunreinigung kann aber bei mikroskopischer Betrachtung des Platindoppelsalzes erkennen.

Die Formel des Mercurialins ergibt sich aus den Salzen als C_2H_5N , demnach gleich dem Methylamin. Unter den flüchtigen Alkaloiden finden sich ähnliche Fälle bei Petinin und Butylamin, Picolin und Anilin etc.

Oxalsaures Mercurialin, C_2H_5NO, C_2O_3 .

Man neutralisirt entweder Mercurialin oder kohlensaures Salz mit Oxalsäure und krystallisirt. Das oxalsaure Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, öfters, besonders bei langsamer Fällung mit Alkohol, auch in sechsseitigen Plättchen und ist an und für sich äusserst haltbar, ein völlig weisses Salz darstellend, beim Reiben sich fettig anführend. Sehr leicht hält es etwas Feuchtigkeit zurück und zieht dieselbe begierig an, ohne jedoch in gewöhnlich geschlossenen Gefässen zu zerfliessen. Bei Erhitzung bis 100–120° C. verliert das Salz alles hygroskopische Wasser und hinterlässt dann wasserfrei. Hat man Chlormercurialin in Alkohol gelöst, so kann man das oxalsaure Salz durch Zusatz von Oxalsäure fällen, wenn nöthig unter weiterem Zusatz von absolutem Alkohol. Ein Uebermaass von Oxalsäure im Salze kann durch Digestion mit Alkohol entfernt werden.

- I. 0,2250 Grm. oxalsaures Mercurialin gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,2575 Grm. $\text{CO}_2 = 0,07023 \text{ C} = 31,2 \text{ p.C.}$ und 0,1765 Grm. $\text{HO} = 0,01961 \text{ H} = 8,71 \text{ p.C.}$
- II. 0,1095 Grm. gaben 0,1250 Grm. $\text{CO}_2 = 0,03409 \text{ C} = 31,2 \text{ p.C.}$ und 0,0855 Grm. $\text{HO} = 0,0095 \text{ H} = 8,6 \text{ p.C.}$
- III. 0,2025 Grm. gaben 0,2340 Grm. $\text{CO}_2 = 0,06382 \text{ C} = 31,5 \text{ p.C.}$ und 0,1505 Grm. $\text{HO} = 0,01661 \text{ H} = 8,3 \text{ p.C.}$
- IV. 0,2380 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,2770 Grm. $\text{CO}_2 = 0,07554 \text{ C} = 31,7 \text{ p.C.}$ und 0,1700 $\text{HO} = 0,019 \text{ H} = 8,0 \text{ p.C.}$
- V. 0,1270 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1500 Grm Pt. $= 0,02131 \text{ N} = 18,2 \text{ p.C.}$

Ber.	Gef.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₄	31,6	31,2	31,2	31,5	31,7
H ₆	7,9	8,7	8,6	8,3	8,0
N	18,4	—	—	—	—
O ₄	42,1	—	—	—	—
	100,0				

Die ersten 3 Analysen betrafen immer etwas wasserhaltende Substanz, weshalb bei IV. sowohl chromsaures Bleioxyd gewählt wurde, wie auch unmittelbar bei 110° scharf ausgetrocknete Substanz.

Chlormercurialin-Platinchlorid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{NCl} + \text{PtCl}_2$.

Die Bildung dieser Verbindung ist gleichzeitig, abgesehen von der Flüchtigkeit und dem eigenthümlichen Geruch des Alkaloids, die prägnanteste Reaction auf Mercurialin, selbst sehr kleine Mengen lassen sich auf diese Weise charakteristisch erkennen.

Das Mercurialinplatinchlorid krystallisirt in den schönsten goldgelben sechseitigen und sehr regelmässig geformten Plättchen, deren Entstehung man bei einiger Sorgfalt unter dem Mikroskope verfolgen kann. Erst erscheinen kleine verworrene Nadeln, welche bald wieder zusammenschmelzen, sodann bilden sich sechstheilige Rosetten, deren einzelne Glieder sehr schön abgerundet erscheinen und in kurzer Zeit sieht man an deren Stelle die vollständig geraden gleichmässigen Linien der sechseitigen Platte treten. Sollte noch etwas Ammoniak zugegen sein, so kann man diess mikroskopisch auf

das Genaueste erkennen, da dann die regulären Octaeder des Ammoniumplatinchlorids einzeln dazwischen liegen und sofort als solche hervortreten.

Das Mercurialinplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich, leichter als das Ammoniumsals, so dass man bei concentrirter Flüssigkeit auch so den etwaigen Ammoniakgehalt erkennen kann. Mercurialinlösung bleibt klar, fügt man aber stark Alkohol zu, so entstehen die Krystalle des Mercurialindoppelsalzes sofort und zwar prächtig schillernd, namentlich bei Bewegung der Flüssigkeit, welches Verhalten als ganz charakteristisch hervorzuheben ist. Unter dem Mikroskop sind sodann die sechseckigen Platten nachweisbar. Wie gewöhnlich entsteht bei langsamer Abscheidung die schönste Krystallisation, demnach wenig Mercurialinsalz, viel Platinchlorid und viel absoluten Alkohol. Zur Reaction kann man jede Mercurialinlösung gebrauchen, namentlich das Chlorid und oxalsaure Salz.

In Aether und absolutem Alkohol ist das Mercurialinplatinchlorid unlöslich; aus wässriger Lösung entstehen bei Verdunsten stärkere goldgelbe durchsichtige Krystalle rhombischen oder hexagonalen Systems.

- I. 0,1055 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* gaben 0,044 Grm. Pt = 41,7 p.C. = 5,9 p.C. N.
- II. 0,1290 Grm. Platinsalz von *Mercurialis perennis* gaben 0,0536 Grm. Pt = 41,55 p.C.
- III. 0,1885 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* gaben der Elementaranalyse mit CuO 0,0360 Grm. CO₂ = 0,009818 C = 5,2 p.C. und 0,0445 Grm. H₂O = 0,00245 H = 2,6 p.C.
- IV. 0,1060 Grm. desselben Salzes gaben beim Glühen Natronkalk 0,0400 Pt = 0,005683 N = 5,4 p.C.
- V. 0,3860 Platinsalz von *Mercurialis perennis* gaben 0,0386 Grm. CO₂ = 0,0180 C = 4,7 p.C. und 0,0905 Grm. H₂O = 0,01005 H = 2,6 p.C.
- VI. 0,2435 Grm. Salz desselben Ursprungs gaben 0,0243 Grm. CO₂ = 0,01132 C = 4,7 p.C. und 0,0615 Grm. H₂O = 0,00683 H = 2,8 p.C.

VII. 0,2240 Grm. Substanz gaben 0,0390 Grm. $\text{CO}_2 = 0,01064$
 $\text{C} = 4,8$ p.C. und 0,0545 Grm. $\text{HO} = 0,00606$ $\text{H} =$
 $2,7$ p.C.

VIII. 0,2110 Grm. wurden im Platinschiffchen verbrannt und
gaben 0,0375 Grm. $\text{CO}_2 = 0,01023$ $\text{C} = 4,84$ p.C.,
0,0595 Grm. $\text{HO} = 0,00661$ $\text{H} = 3,1$ p.C. und 0,8875
Grm. $\text{Pt} = 41,59$ p.C.

IX. In 0,1665 Grm. Substanz wurde das Chlor bestimmt
und erhalten: 0,3025 Grm. $\text{AgCl} = 0,074789$ $\text{Cl} =$
 $44,9$ p.C.

Die mehrfachen Analysen stammen meistens von verschie-
denen Darstellungen aus anderen Jahren; die directe Platin-
bestimmung auf Stickstoff bezogen, ergibt stets die mit der
Berechnung übereinstimmende Zahl.

Ber.	<i>Mercurialis</i>				Gef.					
	<i>annua perennis annua</i>				<i>M. perennis</i>					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C ₁	5,1	—	—	5,2	—	4,7	4,7	4,8	4,8	—
H ₂	2,5	—	—	2,6	—	2,6	2,8	2,7	3,1	—
N	5,9	5,9	5,9	—	5,4	—	—	—	5,9	—
Pt	41,6	41,7	41,6	—	—	—	—	—	41,6	—
Cl ₃	44,9	—	—	—	—	—	—	—	—	44,9
	100,0									

Kohlensaures Mercurialin.

Entsteht bei der Neutralisation des Alkaloids mit Koh-
lensäure und hinterbleibt bei vorsichtigem Verdunsten im
Dampfbade, zuletzt geeigneter im luftverdünnten, trockenen
Raume als weisses Salz. Bei längerem Erwärmen der wässe-
rigen Lösung bräunt sich dieselbe bald und es zeigt sich eine
analoge Zersetzung, wie bei anderen flüchtigen Alkaloiden.
Das Salz besitzt sehr intensiv den Geruch des Alkaloids.

Mercurialinchlorid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{NCl}$.

Die Chlorverbindung ist leicht zerflüsslich, löslich in
Wasser und absoluten Alkohol; sie krystallisirt in regulären
Formen und efflorescirt ganz ähnlich dem Salmiak. Beim Er-
hitzen ist dieses Salz ziemlich beständig, Salmiak verflüchtigt
sich früher; die wässrige Lösung reagirt neutral.

0,0140 Grm. Chlorid gaben 0,0295 Grm. $\text{AgCl} = 0,007294$
 $\text{Cl} = 52,1$ p.C.; berechnet 52,6 p.C.

Schwefelsaures Mercurialin, $C_4H_4NO_8SO_4$.

Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, zieht Feuchtigkeit an und ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol; die wässrige Lösung reagirt neutral. 0,1270 Grm. Salz gaben 0,185 Grm. BaO_8SO_4 = 0,063559 SO_3 = 50,0 p.C.; die Berechnung ergibt 50,0 p.C.

Salpetersaures Mercurialin.

Das neutral reagirende Salz krystallisirt analog dem salpetersauren Ammoniak in langen farblosen prismatischen Krystallen und ist leicht zerfliesslich.

Chemische Untersuchungen über *Mercurialis aromatica* von Feneulle (Journ. de Chimie medical. t. 2, p. Arch. d. Pharm. 1826, 20, 283) und von Buchner (Ber. Repert. 46, H. 2; Arch. d. Pharm. 1848, 53, 321) veröffentlicht, sie betrafen aber einzig und allein die Nachweise der allgemeinen Bestandtheile, Gummi, Zucker, Extractive.

Trimethylamin ist in *Chenopodium vulvaria* und *Senecio nutum* beobachtet worden, ausserdem in mehreren Blüthen endlich als ein sehr allgemein auftretendes Zersetzungsproduct bei angehender Fäulniss.

Methylamin wurde bis jetzt nur durch Einwirkung von Kali oder Chlor auf Cyan und einige stickstoffhaltige Substanzen erhalten, auch bei der trocknen Destillation von stickstoffhaltigen Gemischen nachgewiesen, jedoch sind die Untersuchungen noch so mangelhaft, dass vermög der geringen Identität, welche wahrscheinlich bei dem Mercurialin noch nicht ausgesprochen werden kann. Ebenfalls sind die Untersuchungen über Mercurialin erweitert worden.

Das Methylamin ist ein farbloses Gas, von starkem ammoniakalischem Geruch, in der Kälte condensirt, leicht löslich in Wasser und besitzt oft einen geringen Gehalt an faulen Fischen erinnerndem Geruch.

Das Mercurialin theilt diese Eigenschaften mit, nur besitzt es einen den Mercurialisarten eigenthümlichen Geruch, wird bei vorsichtiger Vermeidung von Gasen in der Form erhalten, zeigt auch sehr bald die charakteristische loiden eigenthümliche Bräunung und Zersetzung.

Einwirkung der Luft. Es ist bekannt, wie innig Riechstoffe an einzelnen Substanzen haften bleiben und so könnte das Mercurialin etwas derartiges stets mit sich fortreissen, jedoch wurde das Alkaloid aus dem reinsten Platindoppelsalz dargestellt und besass dieses den Mercurialisgeruch noch ganz ausgezeichnet. Sollte das flüssige Mercurialin nicht noch ein wenig Wasser enthalten haben, welches bei der Einwirkung von Kalihydrat oder Kalk sich nothwendig abscheiden muss? Die Mengen von reinem Mercurialin, welche mir darzustellen geboten waren, sind zu klein, um diese Frage mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das oxalsaure Methylamin soll nur sehr schwierig krystallisiren und in Alkohol von 95° leicht löslich sein, das betreffende Mercurialinsalz krystallisirt sehr leicht, ist sehr beständig und schwer löslich in starkem Alkohol, so dass dieser zur Fällung desselben benutzt wird.

Schwefelsaures Methylamin soll nach Würtz nicht krystallisirbar sein, das Mercurialinsalz krystallisirt, wie angegeben, leicht. Die Unlöslichkeit in Weingeist beobachtete Würtz bei dem Methylaminsalz ebenfalls.

Die für das Mercurialin charakteristische Platinchloridverbindung scheint bei dem Methylamin nach Würtz analog gestaltet zu sein; das Methylaminplatinchlorid soll in goldgelben Schuppen krystallisiren, löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol; das Mercurialinsalz ist allerdings schon sehr leicht in kaltem Wasser löslich.

Mit Goldchlorid bildet das Mercurialin, ähnlich dem Methylamin, eine leicht krystallisirbare Verbindung.

Die naheliegende Uebereinstimmung des Mercurialins und Methylamins bedarf demnach weiterer Versuche bei beiden Körpern und fordert namentlich zu einer genaueren Prüfung des Methylamins auf.

Jena, im Mai 1868.

XLI.

Ueber das Auffinden **des Nickels und Kobalts in Erzen**
und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz.

Von

F. v. Kobell.

Während das Kobalt in Erzen, auch in sehr geringer Menge vor dem Löthrohre leicht nachweisbar, ist dieses mit dem Nickel nicht so der Fall und auch auf diesem Wege es oft nur ausfindig zu machen, wenn eine Analyse vorgenommen wird, welche mehrere Operationen verlangt. Bei reichten Nickel-erzen giebt die salpetersaure Lösung, mit Aetzammonium in Ueberschuss versetzt, die charakteristische himmelblaue oder saphirblaue Flüssigkeit, welche mit Kalilauge ein grünes Präcipitat fällt, bei eisenhaltigen Arsenikverbindungen des Nickels und bei manchen anderen zeigt aber die ammoniakalische Lösung selten die blaue Färbung, sie ist schmutzig grünlich, bräunlichgelb oder braun und giebt das Nickel kein Kennzeichen mehr. Nach manchen Versuchen ist es mir gelungen, diese blaue ammoniakalische Lösung bei den verschiedensten Nickel enthaltenden Erzen auf eine sehr einfache Weise zu erhalten und daneben auch den Gehalt an Kobalt zu bestimmen. Das Verfahren gründet sich darauf, dass mit Ammoniak gefälltes Nickeloxyd in Ueberschuss des Ammoniaks leichter löslich ist als unter gewöhnlichen Umständen das Kobaltoxyd oder dessen basische Salze. In gleiche Theile salpetersaurer Lösungen von Nickel und Kobalt Metalle (die Lösungen von gleichem Gehalt) und von Kobalt ein Gemisch mit Aetzammoniak, doch nur bis zur der sauren Reaction. Ich filtrirte die Hälfte und erhielt ein rothes Filtrat; die andere Hälfte versetzte ich mit mehr Ammoniak, ohne das Präcipitat vollständig zu lösen und erhielt ein rosenrothes Filtrat; je nach der Menge des Ammoniaks ist es auch bräunlichroth. Das rothe Filtrat ist bei Gegenwart von Kobalt nicht frei von der Farbe der Nickelverbindung dominirt aber.

Bei den mit nickelhaltigen Erzen ange-

wurden $1\frac{1}{2}$ — 2 Grm. des Pulvers mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfließen in einer kleinen Porcellanpfanne eingekocht, dann etwas Wasser zugesetzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas gegossen und, ohne zu filtriren, unter Umrühren mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und dann filtrirt *). Das Filtrat war rein blau und gab mit Kalilauge ein blassgrünes oder, bei Gegenwart von Kobalt etwas bläulich gefärbtes Präcipitat. Um in dem blauen Filtrat einen Kobaltgehalt deutlich nachzuweisen, wird es mit Salpetersäure angesäuert und stark verdünnt (etwa mit dem 4fachen Volumen Wassers). Man setzt dann etwas Wasserglas zu (1 Vol. concentrirte Lösung, 1 Vol. Wasser) und rührt um; es entsteht dabei keine Fällung, auf Zusatz von Kalilauge aber erhält man ein schön blaues Präcipitat oder eine blaue Gallerte, wenn Kobalt vorhanden. Reine Nickellösung ebenso behandelt, giebt kein blaues, sondern ein blass apfelgrünes Präcipitat.

So kann das Nickel und Kobalt in allen zum Smaltin oder Speiskobalt gerechneten Erzen von Schneeberg, Joachimsthal, Richelsdorf, Zellerfeld etc. erkannt werden, ebenso im Chloanthit, Chathamit und Gersdorffit, im Ullmannit und Saynit. Die salpetersauren Lösungen dieser Erze sind meistens grünlich gefärbt, dagegen sind sie roth bei Kobaltin, Alloklas, Skutterudit (Tesseralkies), Glaukodot, Linneit und bei den Varietäten des eigentlichen Smaltin. Werden dergleichen von rother Farbe erhaltene Lösungen mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt, so erhält man, wenn keine oder nur eine geringe Menge von Nickel vorhanden, kein blaues, sondern das oben erwähnte rothe (rosenrothe, gelblichrothe) Filtrat, welches mit Kalilauge blass bläulich gefällt wird. So verhalten sich Kobaltin, Glaukodot, Skutterudit, während Linneit ein schön blaues Filtrat giebt und ebenso der kobaltreichere Smaltin z. B. von Bieber. Auch mancher Lölingit mit sehr geringem Kobaltgehalt giebt eine gelblichrothe Lösung, das ammoniakalische Filtrat ist aber dann farblos. — Aus der Farbe der salpetersauren Lösung

*) Man setzt, wenn es nothwendig, etwas Wasser zu, doch möglichst wenig, um das Filtrat intensiver gefärbt zu erhalten.

allein kann man nur annähernd auf den Gehalt an Nickel oder Kobalt schliessen; eine rothe Lösung kann neben Kobalt viel Nickel enthalten und eine grüne neben Nickel viel Kobalt. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt. Ich bereitete salpetersaure Nickel- und Kobaltlösungen von gleichem Gehalt, brachte sie in Tropfgläser und mischte nach Tropfen in verschiedener Weise. — Dabei zeigte sich, dass eine Lösung, welche gleich viel Kobalt und Nickel enthält, noch roth ist, bei $1\frac{1}{2}$ Nickel gegen 1 Kobalt bräunlichroth, bei 2 Nickel gegen 1 Kobalt bräunlich und dann mit wachsendem Nickelgehalt allmählich in's Olivengrüne übergehend, wobei die Farbe blasser wird; bei einem gewissen Grad von Mischung und Verdünnung heben sich diese Farben als complementäre ganz auf. Ein Gehalt von salpetersaurem Eisenoxyd ist auf die Färbung ohne Einfluss. Jedenfalls dürfte eine rein rothe Lösung, wenn überhaupt Kobalt vorhanden, einen vorherrschenden Gehalt desselben vor dem Nickelgehalt anzeigen oder doch ein Verhältniss beider Metalle zu gleichen Theilen, während unter denselben Umständen eine rein grüne oder olivengrüne Lösung vorwaltenden Nickelgehalt anzeigt.

Da die Verbindungen des Smaltin CoAs_2 , des Chloanthin NiAs_2 und des Lölingit FeAs_2 in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemischt vorkommen, so kann man, um diese Gemische zu ordnen, nicht wohl etwas anderes thun, als ihre Näherung an die Gränzglieder, welche nur selten, vielleicht niemals ganz rein vorkommen, berücksichtigen und die Varianten den vorwaltenden Gränzgliedern beordnen. In dieser Beziehung dürfte die Farbe der salpetersauren und ammoniakalischen Lösung ein Kennzeichen darbieten und eben bei anderen Nickel- und Kobalterzen nebst dem Verhalten in dem Löthrohre und der Krystallisation die Unterscheidung der Species erleichtern. In Nachstehendem sei eine Uebersicht davon gegeben.

Kobalt- und Nickelerze (mit Metallglanz).

Mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfliessen eingekocht, mit wenig Wasser angerührt und ohne Filtriren mit Aetzammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction ver-

setzt und dann filtrirt geben sie ein rein blaues oder bei überwiegendem Kobaltgehalt rosenrothes Filtrat. Die meisten geben vor dem Löthrohr mit Borax ein blaues Glas.

I. Vor dem Löthrohr auf Kohle starken Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Smaltin *), $\left. \begin{smallmatrix} \text{Co} \\ \text{Ni} \end{smallmatrix} \right\} \text{As}_2$, tesseral, wenig spaltbar.

Skutterudt (Tesseralkies), CoAs_3 , tesseral, deutlich hexäëdrisch spaltbar. Skutterud in Norwegen.

Glaukodot **), $\left. \begin{smallmatrix} \text{Co} \\ \text{Ni} \\ \text{Fe} \end{smallmatrix} \right\} \begin{smallmatrix} \text{As}_2 \\ \text{S}_2 \end{smallmatrix}$, rhombisch, spaltbar nach einem

Prisma von $110\frac{1}{2}^\circ$ deutlich, auch basisch. Die salpetersaure Lösung reagirt mit Chlorbaryum stark auf Schwefelsäure. Hakansbö in Schweden.

2) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Kobaltin, $\text{CoAs}_2 + \text{CoS}_2$, tesseral, deutlich hexäëdrisch spaltbar, die concentrirte salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt.

Alloklas ***), As, S, Bi, Co, Fe..., rhombisch, vollkommen spaltbar nach einem Prisma von 106° und basisch. Die con-

*) Es ist seltsam, dass das Verhalten vor dem Löthrohr im Kolben beim Smaltin so verschieden angegeben wird. Nach Berzelius und Plattner erhält man meistens ein Sublimat von Arsenik, nach Rammeisberg und Naumann erhält man *kein* Sublimat. Nach meinen Versuchen geben alle Smaltine und Chloanthite ein deutliches Sublimat von metallischem Arsenik, doch muss man die Proben bis zum Zusammenschmelzen mit der Glasröhre erhitzen. *Safflorit* ist ein eisenhaltiger Smaltin. Ein von Kranz als *Safflorit* Breithaupt's erhaltenes Erz von Skutterud ist nicht diese Species und verhält sich wie Kobaltin.

**) Dem Glaukodot schliesst sich, mit weniger Kobalt, der *Danait* an.

***) Ich konnte den Alloklas nicht selbst untersuchen, nach Tschermak, welcher die Species aufstellt, giebt er die rothe Lösung und im Kolben nur arsenige Säure. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Februar 1866.

centrirte salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt. Orawicza im Banat.

3) Mit Salpetersäure eine grüne oder auch gelbliche Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Chloanthit, $\begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{As}_2 \\ \text{Sb}_2 \end{matrix} \right.$, tesseral, wenig spaltbar.

Rammelsbergit, die Mischung wie bei Chloanthit, die Krystallisation rhombisch. Schneeberg, Riechelsdorf.

Korymit, $\text{NiS}_2 + \text{Ni} \left\{ \begin{matrix} \text{As}_2 \\ \text{Sb}_2 \end{matrix} \right.$, tesseral, vor dem Löthrohr auf Kohle Arsenik- und Antimonrauch gebend.

Chathamit, $\begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \\ \text{Fe} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{As}_2 \\ \text{Sb}_2 \end{matrix} \right.$, giebt keinen Antimonrauch und

unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, dass die verdünnte salpetersaure Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss ein rothbraunes Präcipitat giebt. Chatham in Connecticut, Andreasberg am Harz.

4) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Nickelin, NiAs , licht kupferroth.

Gersdorffit, $\text{Ni}_2 \left\{ \begin{matrix} \text{As}_3 \\ \text{S}_3 \end{matrix} \right.$, grau.

II. Vor dem Löthrohr auf Kohle keinen Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend.

Linneit, $\begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{Ni} \\ \text{Co} \end{matrix} \right.$. Die Lösung fällt auf Eisen kein Kupfer.

Müsen in Siegen.

Carrollit, $\text{Cu}'''\text{Co}$. Die Lösung fällt auf Eisen metallisches Kupfer. Carroll in Connecticut.

2) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend.

Millerit, NiS , messinggelb.

Breithauptit, NiSb , licht kupferroth, violett anlaufend. Andreasberg.

Ulmannit, $\text{Ni}_2 \begin{Bmatrix} \text{Sb}_3 \\ \text{S}_3 \end{Bmatrix}$, stahlgrau, vor dem Löthrohr Antimon-
ch gebend.

Saynit, Ni , Co , Bi , S . . . , licht stahlgrau, vor dem Löth-
r keinen Antimonrauch gebend; die concentrirte salpeter-
re Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen bin
auf ein Erz vom Andreasberg aufmerksam geworden,
welches sich durch die Analyse als zum *Chathamit* gehörig
herausstellte. Es bildet eine feinkörnige Masse von zinn-
farbiger Farbe. Das spec. Gew. ist 6,6. Vor dem Löthrohr
entwickelt es auf Kohle anfangs starken Arsenikrauch ohne
zu schmelzen, dann schmilzt es leicht zu einem schwarzen
glänzenden Korn, welches auf die Magnetnadel wirkt und dem
Erz nur die grüne Farbe des Eisens ertheilt. Im Kolben
bleibt es ein Sublimat von metallischem Arsenik. Mit Sal-
petersäure zersetzt, giebt es eine gelbliche Lösung und mit
Ammoniak behandelt, wie oben angegeben, erhält man ein
lichtblaues Filtrat. Bei der Analyse wurde die Probe mit
Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und aus der
wässrigen Lösung die Arseniksäure wie üblich als arsenik-
saure Ammoniak-Magnesia gefällt. Da sowohl beim Trocknen
als beim Glühen dieses Salzes leicht ein Fehler gemacht
werden kann, so pflege ich das gehörig ausgewaschene Salz
in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung mit doppelt
schwefelsaurem Kali zu versetzen und das Arsenik durch
Schwefelwasserstoff zu fällen. Das ausgeschiedene Schwefel-
arsenik wird auf ein Filtrum gebracht und aus dem Filtrat
die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak ge-
fällt und wie gewöhnlich bestimmt.

Da nach der Formel $2\text{MgO} + \text{NH}_4\text{O} + \text{AsO}_3 + \text{HO}^*)$
40 Th. Magnesia 115 Th. Arseniksäure entsprechen oder
18 Th. Magnesia 23 Th. Arseniksäure, so berechnet man aus
der erhaltenen Magnesia die Arseniksäure oder aus der phos-

*) Diese Formel gilt für das bei 100° getrocknete Salz und giebt
60,53 p.C. Arseniksäure; die Angabe von 62,9 bei Wöhler „die
Mineral-Analyse“ ist wohl ein Druckfehler.

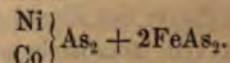
phorsauren Magnesia, von welcher 100 Th. einer Menge von 103,6 Th. Arseniksäure entsprechen.

Das Eisenoxyd wurde von den Oxyden des Nickels und Kobalts durch kohlsauren Baryt und das Kobaltoxyd vom Nickeloxyd durch salpetrigsaures Kali geschieden.

Nach Abzug von etwas Quarz und kohlsaurem Kalk ergab sich die Mischung:

Arsenik . .	72,00	7,68 As
Schwefel . .	0,43	0,21
Eisen . . .	17,39	4,97
Nickel . . .	7,00	1,90
Kobalt . .	1,94	0,52
	<hr/>	99,76

Der Schwefelgehalt deutet auf Beimengung eines kleinen Theils von Arsenopyrit; wird dieser berechnet und abgezogen, so ergibt sich die Formel



Diese Mischung ist daher ein Analogon zum *Safflorit*, welchen ich zuerst als *Eisenkobaltkies* bestimmt und = $\text{CoAs}_2 + 2\text{FeAs}_2$ zusammengesetzt gefunden habe *). Sie ist ähnlich der Mischung des von Shepard benannten *Chatham* von Chatham in Connecticut, welchen Shepard und Genth analysirt haben und ist dahin zu stellen.

XLII.

Ueber die absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der Thonerde in Bodenarten.

Eine Anzahl Versuche, welche R. Warrington jun. über diesen Gegenstand anstellte, lieferten nachstehendes Ergebnis (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 1, Jan. 1868).

Directe Versuche mit Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat lehrten, dass dieselben sehr leicht eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Kohlensäure haltigem Wasser zersetzen und die Phosphorsäure sich aneignen. In dem Maasse

*) S. m. Grundzüge der Mineralogie p. 300.

wie Bodenarten jene beiden Oxydhydrate enthielten, zeigten sich dieselben Eigenschaften. Wenn die Bodenarten arm an Kalk sind, fixiren sie auch Kalk, diesen aber in Gestalt von Carbonat, nicht von Phosphat.

Den Gehalt der Phosphorsäure eines Bodens glaubt der Vf. ganz an Eisenoxyd gebunden, wenigstens in letzter Instanz und diese Absorption setzt der Vf. auf Rechnung chemischer Affinität, nicht physikalischer Attraction. Dagegen läugnet er nicht, dass, wie die Versuche Völker's und Way's ausweisen, auch ein kalkreicher Boden viel phosphorsauren Kalk und Kohlensäure binden könne.

Ferner hat der Vf. Versuche mit reinem Eisenoxydhydrat (mit 15,66 p.C. Wasser) und mit Thonerdehydrat (mit 33,14 p.C. Wasser) gegenüber verschiedenen andern Salzen gemacht.

Die Resultate waren folgende:

Es absorbirten	Stärke der Lösung.		100 Th. wasser-freies Eisenoxyd		100 Th. wasser-freie Thonerde	
	p.C. Salz	p.C. Kali K	an Salz	an K	an Salz	an K
von kohlensaurem Kali . . .	0,995	0,678	8,39	5,72	2,27	1,55
schwefelsaurem Kali . . .	1,077	0,582	2,27	1,23	0,84	0,45
Chlorkalium	1,053	0,664	0,42	0,27	—	—
Salpeter	1,049	0,488	0,45	0,21	0,42	0,19
kohlensaurem Ammoniak .	0,930	0,329	6,31	2,23 NH ₃	3,12	1,10 NH ₃
schwefelsaurem Ammoniak	1,382	0,356	2,54	0,66 .	1,13	0,29 .
salzsaurem Ammoniak . .	0,958	0,304	0,24	0,08 .		
salpetersaurem Ammoniak	1,552	0,330	0,41	0,09 .		

Hieraus ergibt sich, dass die Absorptionskraft des Eisenoxyds grösser ist als die der Thonerde. Aber im Boden ist der Unterschied zwischen dem Betrag der verschiedenen absorbirten Salze viel geringer als bei den reinen Oxydhydraten. Während vom Nitrat des Kalis und Ammoniaks nur sehr kleine Mengen durch die Hydrate absorbirt werden, nimmt der Boden beträchtliche Mengen davon oder vom Alkali derselben auf.

Eine sehr auffällige Beobachtung ist diese: dass die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd mit Ammonium-Sulfat, Ni-

trat und Chlorid in Berührung gewesen war, stark alkalisch reagirte und die Zersetzung des Ammoniak-sulfats durch Thonerde war derartig, dass auf 10 Aeq. Ammoniak 28 Aeq. Schwefelsäure absorbirt waren. Ebenso nehmen sowohl Eisenoxyd wie Thonerde aus dem Kalicarbonat mehr Kohlensäure auf als Kali. Diese Thatsachen führen den Vf. besonders zur Annahme, dass in derartigen Absorptionen eine chemische Affinität im Spiel sei.

Die entstandenen Verbindungen der Oxydhydrate Alkalisalzen werden durch Wasser zwar zerlegt, aber nicht vollständig. Das mit Kalicarbonat gesättigte Eisenoxyd verliert beim zweimaligem Waschen $\frac{2}{3}$ seines Kalis. Das mit Ammoniumcarbonat bereitete Eisenoxyd enthielt nach 14 Waschungen noch 10 p.C. Ammoniak (auf Fe berechnet).

Wenn nun auch der Vf. nicht vergisst, dass im Boden wohl der Humus, wie die Silicathhydrate und andere absorbirende Medien anwesend sind und die Absorptionskraft allein auf Rechnung des meist reichlich vorhandenen Eisenoxydhydrats und der selten freien Thonerde zu setzen schwer fällt, so wollte er doch in Bezug auf die beiden letzteren einige experimentelle Belege gewinnen und dem Eisenoxyd zu einer grösseren Wichtigkeit und Berücksichtigung verhelfen.

XLIII.

Notizen.

- 1) Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harz, Ammoniak und Acetamid.

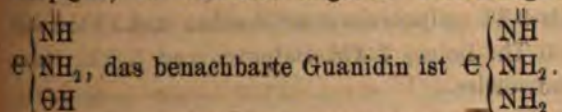
Die eigenthümliche oxydirende Wirkung des Chlors in alkalischer Lösung haben Wanklyn und Gamble in der Ueberschrift genannten Stoffe geprüft (Journ. Soc. [2] 6, 25, Jan. 1868).

Harnstoff, im Betrag von 0,1 Grm. mit 10 Wassertrionhydrat und 1 übermangansaurem Kali 12 Minuten auf 130° C. erhitzt, gab 15 C.C. Stickgas, d. h. nur die Hälfte seines Stickgehalts und nur so wenig Ammoniak, 0,0032 Grm. Stickstoff entspricht. Der übrige Sauerstoff

muss also in Salpetersäure verwandelt sein. Wurde sonst *caeteris paribus* der Harnstoff auf die Hälfte vermindert und die Temperatur 4 Stunden auf 200° C. gesteigert, so blieb viel mangansaares Salz übrig und fast sämtlicher Stickstoff des Harnstoffs wurde als Gas frei.

In sehr verdünnten Lösungen und bei nur 100° C. wird aus dem Harnstoff zwar eine grössere Menge Ammoniak frei, aber doch nicht mehr, als 22 p.C. des im Harnstoff enthaltenen Stickstoffs entspricht.

Aus dieser Thatsache machen die Vff. einen Schluss auf die Constitution des Harnstoffs und leiten ihn ab von 1 Mol. Sumpfgas, in welchem folgende Vertretungen stattfanden



Ammoniak als Sulfat und Chlorid angewandt in der Proportion von 0,05 NH_4Cl auf 2 $\overset{\text{III}}{\text{KMn}}$, 10 $\overset{\text{II}}{\text{KH}}$ und 10 Wasser wurde bei 150° fast ganz zu Salpetersäure oxydirt.

Acetamid in dem Verhältniss 0,05 Grm. zu 1 $\overset{\text{III}}{\text{KMn}}$, 10 $\overset{\text{II}}{\text{KH}}$ und 10 Wasser, bis 160° C. erhitzt, gab kein Gas und nur 0,0005 Gr. Ammoniak, der übrige Stickstoff muss daher zu salpetriger oder Salpetersäure oxydirt sein.

2) Explosive Gemenge.

Pool giebt folgende Vorschriften zur Bereitung explosiver Gemenge mit Leim, chlorsaurem Kali und Salpeter (Compt. rend. t. 65, p. 347).

1. Verfahren. Nachdem man Leim mit kaltem Wasser gewaschen hat, erhitzt man ihn gelinde mit etwas Salpetersäure. Man dampft von Neuem ab, nimmt wieder mit Wasser auf und sättigt die Säure mit kohlensaurem Baryt. Man dampft zur Trockne ab unter Zusatz von Schwefel. Dann wird von Neuem in Wasser aufgenommen und der Salpeter zugefügt in dem Verhältniss von 2 Th. Leim, 1 Th. Schwefel und 6 Th. Salpeter.

2. Verfahren ohne Säure. Der Leim wird in heissem Wasser geschmolzen. Man setzt die Hälfte des Salpeters und

darauf den Schwefel zu. Dieser vereinigt sich leicht mit Leim. Man erhitzt bis die Masse zu einem gleichartigen Teig geworden ist und fügt dann die andere Hälfte Salpeters hinzu.

Diese beiden Gemenge ohne chloresaures Salpeter eine langsame Verbrennung und da sie keine freies Gas halten, so können sie mit dem gewöhnlichen Pulver werden, z. B. im Verhältniss 1 : 5 Schiesspulver. Diese Gemenge können wegen ihres niedrigen Preises Vorthail in der Feuerwerkerei angewendet werden, indem sie die Proportionen je nach dem Zwecke. Die Farbe wird sehr leicht mit diesem Gemenge erreicht, man einerseits 3 Th. salpetersauren Strontian und andererseits 5 Th. Leim, 7 Thl. Salpeter und etwas chloresaures Kali anwendet.

3) Synthese der Capronsäure.

In analoger Weise wie Essigsäure künstlich dargestellt wurde (dies. Journ. 78, 223) haben Wanklyn und die Capronsäure künstlich dargestellt. (Journ. Chem. Soc. 6, 31, Jan. 1868.)

Es wurde aus Jodamyl zunächst Quecksilber aus diesem Zinkamyl bereitet in der von Frankland angegebenen Art. Das Zinkamyl mit Wasserbad erhitzt, gab Natriumamyl und in der Kohlensäure eingeleitet.

Nach vollendeter Reaction setzt man Wasser hinzu zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure. Das ölige Destillat hatte den Geruch von Capronsäure und lieferte ein Barytsalz, welches 3 p. C. enthielt, die Rechnung für $C_6H_{11}BaO_2$ verlangt 37,5 p. C. betreffende Silbersalz enthielt 48,53 p. C. Silber, 48,43.

Es verläuft demnach die Reaction so

$$NaC_6H_{11} + CO_2 = C_6H_{11}NaO_2$$

XLIV.

Ueber die Analyse der Trinkwässer.

Die grossen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung mentlich der organischen Bestandtheile und des salpetrigen und salpetersauren Ammoniaks in den Trinkwässern rietet, haben E. Frankland und H. E. Armstrong zu neuen Versuchen über diesen Gegenstand veranlasst (Journ. chem. Soc. [2] 6, 77, März 1868). Sie unterziehen die bisherigen Methoden einer Kritik und geben ihr eigenes Verfahren an.

1) *Bestimmung des festen Rückstandes.* Die jetzt gebräuchliche Verdampfung eines Volums Wasser unter Zusatz einer bestimmten Menge kohlensauren Natrons ist durchaus verwerflich, weil sowohl die vorhandenen Ammoniaksalze als auch der vorhandene Harnstoff zersetzt und verflüchtigt werden. Für Zersetzung des Harnstoffs liefern die Vff. Zahlenbelege. Ganz zu vermeiden ist ein Verlust beim Verdampfen nicht, auch wenn kein Natroncarbonat zugesetzt wird, aber der Fehler ist nicht so gross. Die Vff. trocknen ferner nur bei 100° C. und rechnen das hierbei im Rückstand verbleibende Wasser zu den festen Bestandtheilen, da es in chemischer Verbindung mit Salzen ist. Gross ist der Betrag solchen Wassers nicht, wenn die Salze nicht zufällig viel Gyps, Bittersalz und Chloride enthalten. Es bestand z. B. der Rückstand von 100000 Th. Themsewasser bei 100° aus 27,02, bei 130° aus 26,54.

2) *Bestimmung der flüchtigen, verglühbaren (organischen) Substanzen.* Das Verfahren, den an der Luft geglühten Rückstand mit kohlensaurem Wasser einzutrocknen und bei 130° zu wägen, giebt besonders falsche Resultate, wenn man mit Natroncarbonat (siehe 1) verdampft hatte. Es bleibt alsdann ein beträchtlicher Antheil organischer Materie unverflüchtigt, besonders wenn Harnstoff da war, und diess geschieht wahrscheinlich in Gestalt von cyansaurem Natron. Denn als gewogene kleine Mengen Harnstoff mit kohlensaurem Natron verdampft und geglüht wurden, schwankte der im Rückstand

verbleibende Theil *organischer* Materie zwischen 71,8 und 85,4 p.C. der angewandten.

Eine andere unerklärliche Fehlerquelle entsteht zuweilen bei gewissen Wässern, insofern bei wiederholter Behandlung mit (reinem) kohlensauren Wasser nach jedem Glühen des Rückstand an Gewicht zunimmt, bis er selbst grösser wird als vor der Einäscherung.

Den Glühverlust für organische Substanz zu halten, thut zwar Niemand mehr ein, aber es ist aus ihm auch nicht einmal ein annähernder Schluss auf die Menge derselben erlaubt. Höchstens kann man aus bedeutendem Glühverlust auf wahrscheinliche Anwesenheit organischer Materien schliessen. Oft kann es zutreffen, dass bei Wässern, die viel Auswurfstoff enthalten, der Glühverlust geringer ist, als der blosse Kohlenstoffgehalt der Auswurfstoffe, andererseits ergiebt sich bei ein grosser Glühverlust bei Wässern, die fast frei von organischen Stoffe sind.

3) *Ermittelung der organischen Stoffe* durch Übermangan- saures Kali ist neuerdings mehrfach versucht, selbst qualitativ, aber die Versuche der Vff. weisen aus, dass jene Methode durchaus werthlos ist. Sie prüften dieselbe an sehr verdünnten Lösungen von Gummi, Zucker, Leim, Harnstoff, Kreatin, Oxalsäure u. a. und es stellte sich heraus, dass nur die letztere vollständig durch Chamäleon zersetzt wird, alle anderen unvollständig, namentlich von Kreatin, Hippursäure und Harnstoff im günstigsten Fall der 50. Theil. — Aber auch zu qualitativen Proben auf Anwesenheit von faulenden Materien, wozu man neuerdings wenigstens das Chamäleon geeignet wählete, ist es untauglich. Höchstens darf man sagen, dass, wenn ein klares farbloses Wasser viel Chamäleon entfärbt, ist es zweifelhafter Güte, insofern es verdächtig ist, mit zerfallenden organischen Stoffen in Berührung gewesen zu sein. Dagegen kann ein gelbliches Wasser, welches ebenfalls viel Chamäleon entfärbt, unschuldig sein, wenn die gelbe Farbe von torriger Materie herrührt. Gelbliche oder bräunliche Farbstoffe können durch Thonerdehydrat niedergeschlagen werden, aber ein geklärtes farbloses Wasser kann noch erhebliche Mengen organischer Bestandtheile enthalten.

4) *Bestimmung von salpetriger und Salpetersäure* würde am besten nach Pugh's Verfahren geschehen, wenn nicht unglücklicher Weise Zinnchlorür durch viele organische Substanzen in Chlorid verwandelt würde, wie z. B. durch Stärke, Zucker u. s. w. Directe Versuche lehrten, dass desshalb das Verfahren ganz unbrauchbar ist, selbst wenn man bei der möglichst niedrigen Temperatur operirt.

5) *Ermittelung des Ammoniaks* durch Abdestillation mit Natroncarbonat ist fehlerhaft, weil dadurch auch Harnstoff zersetzt wird und die Prüfung auf Ammoniak direct mittelst Nessler's Reagens ist desshalb so unsicher, weil viele Wässer ein wenig gelblich gefärbt sind und bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk durch Nessler's Reagens sich trüben, was die Genauigkeit der Farbenerkennung äusserst beeinträchtigt.

In Bezug auf die Verbesserungen, welche die Vff. vorschlagen, ist die zu No. 1 schon oben angeführt: Eindampfen ohne Zusatz von Natroncarbonat und Trocknen bei 100°.

Rücksichtlich *der Bestimmung der organischen Stoffe* haben die Vff. ein Verfahren ermittelt, durch welches genau der Kohlenstoff und Stickstoff organischer Körper bestimmbar ist, ohne dass der Kohlenstoff der Carbonate und der Stickstoff der salpetrigen und Salpetersäure daran Theil nehmen. Wenn man nämlich Wasser einige Minuten lang mit hinreichend schwefliger Säure kocht und dann verdampft, so ist alle salpetrige und Salpetersäure zerstört und der Rückstand enthält auch keine Spur Kohlensäure mehr. Man verfährt im Einzelnen so:

Zu 2 Liter Wasser setzt man 60 C.C. frisch bereitetes gesättigtes schwefligsaures Wasser und verstopft die Flasche, um nach Bequemlichkeit davon zu entnehmen. Etwa die Hälfte davon kocht man einige Minuten, setzt 0,2 Grm. schwefligsaures Natron zu, um die entstehende Schwefelsäure zu binden und dampft zur Trockne. Um alle salpetersauren Salze zu zerstören, ist es gerathen, ein Paar Tropfen Eisenchloridlösung hinzuzufügen. Es ist nöthig, das Gefäss während des Verdampfens mit einer Scheibe Filtrirpapier bedeckt zu halten, sonst fallen organische Substanzen hinein. Der

trockne Rückstand wird dann mit mehreren Grammen chromsauren Bleioxyds innig vermischt und in einer Verbrennungsröhre erhitzt, indem man auf das Gemisch gekörntes Kupferoxyd und auf dieses Kupferdrehspäne schichtet. Das eine Ende der Röhre ist zugeschmolzen, das andere ausgezogen und dieses setzt man mit einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe in Verbindung, durch welche zuerst luftleer gemacht wird, dann die entweichenden Gase über Quecksilber aufzufangen werden. Sie bestehen aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd und werden nach bekannter Weise getrennt. Die Vff. geben eine Zeichnung des Apparats, auf welche wir im Original verweisen. Ebenso findet sich eine Zeichnung für den Apparat zu den Gasanalysen in einer besonderen Abhandlung Frankland's in demselben Heft des Journ. Chem. Soc. p. 110.

Der als Resultat der Analyse erhaltene Stickstoffgehalt gehört zum Theil der organischen Materie, zum Theil den Ammoniaksalzen an. Letztere werden in einer Sonderprobe wie nachher erörtert werden soll, durch Nessler's Reagens ermittelt.

Bei Ermittelung so geringer Mengen Kohlenstoff und Stickstoff ist es natürlich erforderlich, durchaus davon freie Reagentien anzuwenden und daher machen die Vff. besonders darauf aufmerksam, dass man nie auch noch so gut gegläutetes aus Nitrat bereitetes Kupferoxyd verwende und das chromsaure Blei vorher stundenlang zur Rothgluth erhitze. Nicht minder wichtig ist es, die gute Wirkung der Sprengel'schen Pumpe vorher zu prüfen. Die Vff. geben eine grosse Anzahl Belege in Analysen bekannter Körper für die Zuverlässigkeit ihres Apparats und der vorgeschlagenen Methode. Bei dieser Gelegenheit prüften sie auch die von Wanklyn, Chapman und Smith jüngst empfohlene Bestimmungswise des Stickstoffs mittelst Kali und Chamäleon, wodurch alle Stickstoffe als Ammoniak entweichen soll. Aber die Annahme wird durch die Versuche widerlegt. Auch nicht einmal ein so starker Bruchtheil des anwesenden Stickstoffs geht als Ammoniak weg, wie neuerdings Wanklyn sich verbessert hat und diese Methode giebt also keine brauchbaren Resultate.

Bestimmung des Stickstoffs der Nitrate und Nitrite, geschieht in der schon vor langer Zeit von W. Crum empfohlenen Methode (dies. Journ. 41, 201). Dabei ist zu beobachten, dass keine Chloride anwesend seien und dass mit dem Quecksilber tüchtig geschüttelt wird. Man beobachtete, dass Harnsäure, Harnsäure, Harnstoff und Kreatin unter denselben Umständen keine Spur Gas entwickeln.

Zur Entfernung der Chloride behandelt man den Verimpfungsrückstand mit ein wenig destillirtem Wasser und Natriumsulfat, filtrirt, wäscht aus und verdampft das Filtrat auf $\frac{1}{3}$ C.C., welche dann in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr übertragen und hier mit etwa ihrem doppelten Volum concentrirter reiner Schwefelsäure geschüttelt werden. Das entwickelte Stickoxyd kann man in eine Messröhre transportiren, wenn das erste Rohr nicht getheilt war. Das Volum des Stickoxyds repräsentirt, da es doppelt so gross ist, als das in ihm enthaltene Stickgas, sowohl den Stickstoff der Nitrate wie den der Nitrite.

Schätzung des Ammoniaks. Wenn die Menge des durch Destillation mit Natroncarbonat erhaltenen Ammoniaks nicht mehr als 0,01 in 100000 Th. beträgt, so muss man sich begnügen, die Bestimmung mit Nessler'schem Reagens nach Wadlow's Verfahren vorzunehmen. Ist aber die Menge des Ammoniaks weit grösser, so dass man Zersetzung des Harnstoffs annehmen kann, dann muss die directe Bestimmung mit Nessler's Reagens in dem undestillirten Wasser vorgenommen werden. Da diess nur mit Erfolg in klarem und von Erdecarbonaten freiem Wasser geschehen kann, so setzt man ein wenig Chlorcalcium zu und fällt dann mit kohlensaurem Natron. Der niederfallende kohlensaure Kalk reisst den Farbstoff mit nieder und das Wasser bleibt bei Zusatz von Nessler's Reagens klar. Die Beobachtung der Farbenveränderung geschieht am besten in einem etwa 7 Zoll hoch mit 100 C.C. Wassers angefüllten Glase, zu welchem 1 C.C. Nessler'sche Lösung gesetzt wird. Man beobachtet das auf weissem Papier an einem Fenster stehende Glas, indem man schief auf die Oberfläche der Flüssigkeit sieht.

Schliesslich schlagen die Vff. vor, denjenigen Theil des

Stickstoffs, welcher in den Nitraten, Nitriten und Ammoniak enthalten ist, nach Abzug des durch das Regenwasser hinzugebrachten, als Maassstab für die Verunreinigung eines solchen Wassers durch frühere Auswurfstoffe anzusehen, insofern diese bei ihrer Oxydation ihren Stickstoff in die genannten Verbindungen überführen. Sie berechnen auch auf Grund dieses Stickstoffs die ehemalige Verunreinigung eines Wassers mit den Auswurfstoffen. Da diese Berechnung sich auf den erfahrungsmässigen Stickstoffgehalt der Londoner Kloakenwässer und der Rothampsteader Regenwässer gründet, gehen wir nicht näher darauf ein, sondern verweisen auf Original.

Gegen die im Vorstehenden beschriebene Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs organischer Substanzen in den Trinkwässern machen Wanklyn, Chapman und Smith einige Bedenken geltend und behaupten, dass ihr Verfahren Frankland's und Armstrong's keineswegs genauer sei, als das ihrige mittelst übermangansauren Ammoniums. Sie wären sich wohl bewusst, dass letztere Methode nicht auf organischen Stickstoff in Form von Ammoniak wiederzuerkennen, aber sie hätten auch weiter nichts gewollt und behauptet, dass man von der im Wasser enthaltenen Albumin einen constanten Bruchtheil des Stickstoffs als Ammoniak halte, und dieser werde durch ihre Methode genügend ermittelt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 152, April 1868).

Die Bedenken gegen Frankland's und Armstrong's Verfahren, mittelst Verbrennung Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen, sind folgende:

1) Die Genauigkeit der Ermittlung einer Quantität Kohlenstoff und Stickstoff, die für 1 Liter Wasser einen Bruchtheil eines Milligramms ausmachen, ist erheblich geringer, als aus den Beleganalysen zu folgern ist, in denen Mengen, die 15 Mgrm. Kohlenstoff und bis 9 Mgrm. Stickstoff enthalten, operirt wurde. Und die Sicherheit wird noch geringer, wenn man erwägt, welchen langen Process eine Substanz, die nachher verbrannt werden soll, erst durchzuwandern hat. Die Differenzen der einzelnen Analysen enthalten

len, welche innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Dafür geben die Vff. eine Anzahl Belege, in denen sie dasselbe Wasser mittelst ihrer eignen und mittelst Frankland's und Armstrong's Verfahren analysirten.

2) Einen grossen Nachtheil in Frankland's und Armstrong's Methode macht das nothwendige Eindampfen mit schwefliger Säure aus. Allerdings werden dadurch die salpetrigsauren und salpetersauren Salze zerstört, aber nur dann leicht, wenn freie Schwefelsäure übrig bleibt. Damit diese nicht auf organische Bestandtheile beim letzten Eindampfen zerstörend einwirke, soll stets so viel eines Natron-, Kalk- oder Magnesia-Salzes da sein, um sie zu binden. Die Vff. haben aber die Beobachtung direct gemacht, dass wenn man für die Bindung der Schwefelsäure sorgt, trotz erneuter schwefliger Säure die Nitate nicht völlig zersetzt werden, und dann ist natürlich die spätere Stickstoffsbestimmung falsch.

3) Ein fernerer Uebelstand ist die etwaige Anwesenheit freien Ammoniaks. Da man am Schluss den Stickstoffgehalt des Ammoniaks von dem in der Verbrennungsanalyse summarisch erhaltenen abziehen soll, so darf natürlich während des Verdampfens des Wassers nichts vom Ammoniak verloren gehen. Diess geschieht aber und, wie die Vff. behaupten, sogar dann, wenn mit Zusatz von einer Säure verdampft wird.

Am Schlusse dieses Aufsatzes geben die Vff. eine neue Tabelle von Analysen verschiedener Trinkwässer nach ihrem Verfahren (mit Chamäleon), in denen die grosse Uebereinstimmung in dem Albuminoid-Ammoniak-Gehalt bemerkenswerth ist.

XLV.

Zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung.

Von

M. Siewert.

(A. d. Zeitschr. f. d. gesamm. Naturwissensch. Jan. 1865.)

In der vierten Auflage seiner quantitativen Analyse erwähnte Fresenius der*) Field'schen Methode**) zur Chlor-Brom-Jodbestimmung, wenn diese neben einander in einer Flüssigkeit vorkommen und quantitativ bestimmt werden sollen, nur in einer Anmerkung und führte als Grund dafür an, dass die Methode von Field deshalb unbrauchbar sein müsse, weil Jodsilber in Jodkalium, Bromsilber in Bromkalium löslich seien. Field suchte darauf in einer spätern Arbeit***), die mir leider nicht zugänglich gewesen ist, da sie ausser der kurzen Erwähnung in den Kopp'schen Jahresberichten (1860) in keine deutsche Zeitschrift übergegangen ist, durch Versuche darzuthun, dass bei ausreichender Verdünnung weder Jod- noch Bromsilber selbst in einer überschüssig Jod- und Bromkalium haltenden Flüssigkeit löslich seien und daher der von Fresenius seiner Methode gemachte Vorwurf ungerechtfertigt sei, worauf Fresenius in seiner neuesten Auflage†) die Methode von Field aufgenommen hat, indem er bemerkt, dass dieselbe in theoretischer Beziehung von grossem Interesse sei, aber sich zur Anwendung nur dann eigne, wenn alle 3 Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind.

Die Field'sche Methode basirt auf der verschiedenen kräftigen Affinität der drei Haloide zum Silber, und Field sagt: Wenn Brom und Chlor in einer neutralen Flüssigkeit enthalten sind, so wird bei der Fällung durch salpetersaures Silberoxyd zuerst das Brom als Bromsilber ausgefällt werden, wenn

*) Fresenius' Quant. Analyse, 4. Aufl., p. 465.

**) Chem. Gaz. 1857, No. 318; dies. Journ. 73, 404; Dingl. polyt. Journ. 146, 136.

***) Chem. News 2, 325 (1860); Kopp, Jahrb. 1860, p. 615.

†) 5. Aufl., p. 540.

or und Jod zusammen vorkommen, wird erst alles Jod als Silber, wenn alle drei Haloide zusammen vorkommen erst Jod, dann alles Brom und zuletzt bei einem Ueberschuss Silberlösung das Chlor als Chlorsilber ausgefällt werden. Wird ferner ein Gemenge von Brom- und Chlorsilber mit verdünnter überschüssiger Bromkaliumlösung 24 Stunden in der Hitze oder 10 Minuten in der Hitze digerirt, so wird alles vorhandene Chlorsilber in Bromsilber übergeführt; ferner wenn Brom- und Chlorsilber mit überschüssiger verdünnter Jodkaliumlösung in derselben Weise behandelt werden, entsteht Jodsilber. Field hat jedoch bei seinen synthetischen Versuchen zur Begründung seiner Methode das Gemenge der Haloidverbindungen stets mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, wobei natürlich die ganze Menge der Haloide in einen Silberniederschlag eingehen musste. Hat man nun aber Salzsäuren dem Kochsalz gegenüber nur äusserst geringe Mengen von Brom- und Jodverbindungen, so würde man, um nach dieser Methode einigermaßen von einander abweichende Wägungsergebnisse nach dem Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit überschüssiger Brom- resp. Jodkaliumlösung zu erhalten, vorausgesetzt, dass wirklich eine vollkommene Umwandlung stattfindet, sehr grosse Mengen ursprünglicher Salzsäuren mit Silberlösung fällen müssen, also einerseits eine grosse Menge Silberlösung verbrauchen, andererseits auch sehr bedeutende Niederschläge zur Wägung bringen müssen und zwar um Verluste an Brom und Jod zu vermeiden, die unvermeidbar bei der Verbrennung der Filter entstehen müssten, ziemlich grosse gewogene Filter, die vorher vollkommen mit Säure und Wasser völlig ausgewaschen wären, zur Filtration benutzen. Würde aber wirklich selbst bei Gegenwart von einer stark überschüssigen Menge einer Chlorverbindung durch zugesetzte Silberlösung aus einem Gemenge der Chlor-Brom- und Jodverbindungen zuerst nur Jod- und Bromsilber abgeschieden, so würde die Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Brom- und Jodverbindungen neben viel Chlorverbindungen ausserordentlich vereinfacht werden können, dadurch, dass man mit einer titrirten Silberlösung nur partiell ausfällt, jedoch immer so weit, dass man mehr titrirte Silberlösung anwendet, als zur

Ausfällung des vorhandenen Brom und Jod nothwendig ist, so dass man noch eine geringe Menge Chlorsilber mit im Niederschlage hat. Man würde dann auch nur zwei Fällungen zu machen haben, da man nur nöthig hätte, den einen ursprünglichen Niederschlag von Chlor-, Brom- und Jodsilber auf einem gewogenen Filter zu filtriren, auszuwaschen und nach dem Trocknen bei 100° zu wägen, den andern nach oberflächlichem Auswaschen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium-Lösung zu behandeln und ebenfalls nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen zur Wägung zu bringen; denn die Ausfällung einer dritten gleich grossen Portion ursprünglicher Salzlösung mit der gleichen Quantität titrirter Silberlösung, die man in den beiden ersten Fällen angewendet hatte, wäre überflüssig, weil man durch einfache Berechnung nach dem Atomgewichte aus einer bestimmten Anzahl Cubikcentimeter titrirter Silberlösung das Jodsilber berechnen könnte. Es wären also $\frac{1}{3}$ an Arbeit und $\frac{1}{3}$ Differenz an der Genauigkeit, die durch einen Wägungsfehler bedingt wäre, gespart, und ausserdem ein geringerer Verbrauch an Silberlösung und Arbeit mit mässigen Niederschlägen erzielt.

Indem ich von dieser Idee ausgehend die letzte und wichtigste Consequenz des Field'schen Principis bei der Analyse der Soolenmutterlaugen der hiesigen königl. Saline ziehen und zur Anwendung bringen wollte, erhielt Herr stud. phil. Reinwarth aber so widersinnige Resultate *), dass ich mich

*) A. Gewicht I von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J}) = 0,2490 \text{ Grm.}$

II „ $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J}) = 0,3558 \text{ „}$

III „ $\text{AgJ} = 0,4195 \text{ „}$

$\text{Br} - \text{Cl} : \text{AgCl} = \text{II} - \text{I} : x$

$44,5 : 143,5 = 0,1068 : x$

$x = \text{AgCl} = 0,3444 \text{ Grm.}$, also mehr als der Niederschlag I selbst tragen hatte.

$\text{J} - \text{Br} : \text{AgBr} = \text{III} - \text{II} : x$

$47 : 188 = 0,0637 : x$

$x = \text{AgBr} = 0,2548 \text{ Grm.}$,

ein jedenfalls ganz unrichtiges Resultat, wenn im ersten Niederschlage 0,3444 Grm. AgCl vorhanden gewesen wären.

B. Gewicht I von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J}) = 0,3138 \text{ Grm.}$

II „ $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J}) = 0,3770 \text{ „}$

III „ $\text{AgJ} = 0,4700 \text{ „}$

r Anstellung mehrerer Versuche zur Prüfung der Field'schen Methode entschloss, die ich im Folgenden mittheile.

Es wurde zunächst der Grad der Reinheit des zu benutzenden Brom- und Jodkaliums zu bestimmen gesucht, wofür sich ergab, dass das käufliche Jodkalium als fast chemisch rein zu bezeichnen war; denn

1) 0,415 Grm. KJ ($= \frac{1}{400}$ At.) gaben mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt unter Zusatz von Salpetersäure bis zum Klarwerden der Flüssigkeit gekocht, 0,5852 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,415 Grm. KJ in derselben Weise behandelt, aber nach dem völligen Auswaschen mit überschüssigem KJ gekocht, filtrirt und ausgewaschen 0,5872 Grm. AgJ statt 0,5875 Grm. AgJ. Demnach enthielt das zur Anwendung gebrachte KJ 99,61 p.C. wirkliches Jodkalium und 0,39 p.C. eines anderen Haloidsalzes, wahrscheinlich Chlorkalium. Da aber die Wägungsdifferenz von 0,0028 Grm. auch durch andere Fehler bedingt sein kann, so konnte das vorliegende Jodkalium wohl als hinlänglich rein in Benutzung genommen werden.

Anders verhielt es sich mit dem käuflichem Bromkalium; denn

1) 0,2975 Grm. $= \frac{1}{400}$ At. KBr gaben nur 0,3804 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,2975 Grm. mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von NO_3 ausgefällt, völlig ausgewaschen und mit überschüssigem KBr gekocht, gaben 0,3867 Grm. AgBr, anstatt 0,47 Grm. AgBr. Demnach enthält das käufliche KBr an wirklichem Bromkalium nur 76,6 p.C., ausserdem 3,53 p.C. Chlorkalium und 19,87 p.C. schwefelsaures Kali.

Sodann wurde, um zu constatiren, dass sich AgCl in

Aus diesen Resultaten ergibt sich für

AgCl = 0,2039 Grm.

AgBr = 0,0597 "

AgJ = 0,0500 "

Es müsste nach diesem Versuche die Soolenmutterlauge ca. gleiche Mengen Jod und Bromverbindungen enthalten, während durch salpetersaures Palladiumoxydul kaum Spuren von Jod nachgewiesen werden konnten.

AgBr und Chlor- und Bromsilber in Jodsilber durch Kochen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium- resp. Jodkaliumlösung vollständig überführen lasse, eine Reihe von Versuchen angestellt.

a) AgCl zu AgBr.

1) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden mit Salzsäure kochend ausgefällt und gaben die berechnete Menge AgCl = 0,4305 C.C.

2) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden ebenso in AgCl ausgefällt und dann nach dem vollständigen Auswaschen mit 1 Grm. KBr 45 Min. gekocht. Das Filtrat gab mit versetzt selbst nach 24stündigem Stehenlassen keine scheidung von Schwefelsilber. Das Gewicht des entstandenen Bromsilbers betrug 0,5592 Grm. statt 0,5640 Grm.; waren 0,01555 Grm. = 3,61 p.C. AgCl nicht umgewandelt worden.

3) Es wurden 2 Mal gleiche Anzahl C.C. einer völlig richtig stehenden $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssiger

Salzsäure kochend ausgefällt; der eine Niederschlag wog 0,4404 Grm.; der zweite wurde mit 1 Grm. KBr in 300 C. Wasser 1 Stunde gekocht. Das Gewicht dieses Silberniederschlags betrug 0,573 Grm. statt 0,5769 Grm.; es hatte durch das längere Kochen auch eine vollständigere Überführung stattgefunden; trotzdem waren noch 0,01258 = 2,85 p.C. AgCl unumgewandelt geblieben. Silber im Filtrate nicht nachgewiesen werden.

b) Ag(Br + Cl) zu AgJ.

1) 60 C.C. völlig richtig stehender $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden erst mit einer chlorbromhaltigen Flüssigkeit völlig gefällt und dann der Niederschlag mit überschüssiger Kaliumlösung 10 Min. gekocht. Das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers betrug 1,4102 Grm. statt 1,4100 Grm.

2) Dieselbe Operation wiederholt, aber 60 Min. mit Kalium gekocht gab fast dasselbe Resultat; das Gewicht des Jodsilbers betrug 1,4104 Grm. Beide Male war ab

leines Plus von einigen Decimilligrammen gewogen, im Filtrat war natürlich kein Silber nachweisbar.

Ein für allemal sei bemerkt, dass stets die Flüssigkeitsmenge, in der die Niederschläge erzeugt, resp. mit 1 Grm. KBr oder KJ gekocht wurden, 300 C.C. betrug.

Um andererseits zu erfahren, ob AgJ und AgBr bei anhaltendem Kochen mit KBr resp. NaCl zu AgBr oder AgCl, wenn auch nur theilweise, umgewandelt werden könnten, wurden folgende Versuche angestellt.

a) AgJ zu AgBr.

1) 2 gleiche Volumina beliebiger Silberlösung wurden mit überschüssigem KJ gefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 1 Grm. KBr während einer Stunde gekocht, sodann filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat gab keine Silberreaction. Das Gewicht beider Niederschläge war absolut dasselbe 0,581 Grm.; es übt also KBr auf AgJ beim Kochen keinen zersetzenden Einfluss aus.

2) 2 gleiche Volumina 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem KBr ausgefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst, während einer Stunde gekocht und wie der erste weiter behandelt. Die Gewichte der Niederschläge betrugen 1) 0,5681 Grm. AgBr und 2) 0,5270 Grm. Ag(Br + Cl). Es war also damit bewiesen, dass Bromsilber beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Kochsalzlösung, wenn auch nicht ganz, so doch theilweise (nämlich zu 64,71 p.C.) in Chlorsilber übergeführt wird; denn der letzte Niederschlag enthielt 0,3676 Grm. Chlor- und nur 0,2005 Grm. Bromsilber. Im Filtrat war daher ohne Schwierigkeit mittelst Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff Brom nachweisbar.

3) Als letzter Versuch wurden 2 Mal je 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem Jodkalium ausgefällt, der erste Niederschlag nach dem Auswaschen direct gewogen, der zweite vorher mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst 1 Stunde gekocht. Das Gewicht des ersten Niederschlags betrug 0,7055

Grm., das des zweiten 0,7060 Grm. Jodsilber wird demnach selbst beim Kochen mit überschüssiger Kochsalzlösung nicht in Chlorsilber umgewandelt.

Um zu erfahren, ob sich der Jodgehalt, wenn kein Brom vorhanden ist, durch partielle Fällung mit einer unzureichenden Menge titrirter Silberlösung aus einer viel überschüssigen Kochsalz haltenden Flüssigkeit mit Genauigkeit bestimmen lasse, wurden ca. 10 Grm. reines Kochsalz und 1,66 KJ 200 C.C. gelöst und 50 C.C. davon mit $40 \text{ C.C. } \frac{N}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt, mit NO_3 angesäuert und 1 Stunde gekocht.

Das Gewicht des Silberniederschlags betrug 0,7985 (berechnet 0,7927 Grm.) Das Gewicht des zweiten Silberniederschlags, welcher nach dem Auswaschen eine Silberlösung gekocht mit überschüssiger verdünnter Jodkaliumlösung gekocht betrug 0,9434 anstatt 0,9400 Grm., es waren demgemäß ersten Niederschlage enthalten gewesen $\text{AgCl} = 0,2261 \text{ Grm.}$ und $\text{AgJ} = 0,5724 \text{ Grm.}$; der Berechnung nach sollten da enthalten sein 0,2052 Grm. AgCl und 0,5875 Grm. AgJ , waren mithin gefunden 98,24 Jodkalium von 99,61 p.C., welches in dem ursprünglich angewendeten Gewicht Jodkalium enthalten waren; also ein ziemlich annähernd richtiges Resultat.

Gleichzeitig mit allen im Vorigen mitgetheilten Versuchen wurde eine andere Versuchsreihe angestellt. Es wurden in mehreren verschiedenen Versuchen zu der Lösung von 22—24 Grm. Stassfurter Steinsalz in einem 200 C.C. fassenden Kölbchen 1,66 KJ und 1,19 Grm. (des unreinen käuflichen KBr (mit 76,6 p.C. KBr.) gethan und die Lösung der 3 auf 200 C.C. gebracht. Von dieser Lösung wurden 3 50 C.C. auspipettirt, mit 200 C.C. Wasser verdünnt, zu 100 C.C. gebracht, mit $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt, 10 Minuten erhitzt und mit 60 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt.

dann noch 5 Minuten gekocht. Die Fällungen wurden nach 12stündigem Stehenlassen auf gewogene Filter filtrirt, gewaschen und No. I getrocknet und gewogen, No. II von ihren Filtern mit heissem Wasser in die Fällungsgläser zurückgespritzt und No. II mit 1 Grm. KBr

mit 1,5 Grm. KJ 5 Minuten gekocht und sodann gleich auf die früheren Filter filtrirt. Im Filtrat war Silber mit Schwefelammon nicht nachweisbar.

I. Das Gewicht des $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ betrug 1,1726 Grm.

II. " " " $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ " 1,2137 "

III. " " " AgJ " 1,3687 "

Das Gewicht von II sollte sein 1,2455 Grm.

" " " III " " 1,4100 "

5 Min. langes Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit 1 Grm. KBr und 1,5 Grm. KJ und 300 C.C. Wasser hatte also nicht genügt, das vorhandene Chlorsilber in Bromsilber, und das Chlorbromsilbergemenge völlig in Jodsilber überzuführen.

Die letzten 50 C.C. der ursprünglichen Chlor-Brom-Jodsalzlösung wurden auf 200 C.C. verdünnt und wieder 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt und nach Verdünnung bis auf 200 C.C.

mit 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt und noch

5 Min. gekocht. Nach 12stündigem Stehenlassen wurden die 3 Niederschläge filtrirt und ausgewaschen, I gewogen, II und III mit heissem Wasser in die Bechergläser zurückgebracht, auf die Grösse der ursprünglichen Flüssigkeitsmasse verdünnt und 5 Min. mit je 0,5 Grm. KBr und 0,75 KJ gekocht und gleich filtrirt über dieselben Filter. In den Filtraten war kein Silber nachweisbar.

I. Das Gewicht des $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ betrug 0,5141 Grm.

II. " " " $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ " 0,5780 "

III. " " " AgJ " 0,6839 "

Das Gewicht von II sollte sein 0,5934 Grm.

" " " III " " 0,7050 "

Dieselben Versuche wurden mit denselben Gew.-Quantitäten und denselben Mengen Silberlösungen wiederholt, aber das Kochen jedesmal statt auf 5 Minuten nun auf 10 Minuten ausgedehnt. Bei der grösseren Portion wurden gefunden für

	I	II	III
	1,169 Grm.	1,2388 Grm.	1,4102 Grm.
statt		1,2445 "	1,4100 "

bei der kleinern Portion

	I	II	III
für	0,5144 Grm.	0,5786 Grm.	0,7086 Grm.
statt		0,5934 "	0,7050 "

Bei der zweiten Wiederholung wurde das jedesmal bei der gro-
Kochen 20 Minuten fortgesetzt und erhalten

	I	II	III
für	1,1548 Grm.	1,2033 Grm.	1,4107 Grm.
statt		1,2455 "	1,4100 "

nach 30 Minuten langem Kochen

	I	II	III
für	1,1512 Grm.	1,2327 Grm.	1,4104 Grm.

nach 60 Minuten langem Kochen

	I	II	III
für	1,1500 Grm.	1,2370 Grm.	1,4104 Grm.

bei den kleinen Portionen nach 20 Min. Kochen

	I	II	III
für	0,5078 Grm.	0,5800 Grm.	0,7054 Grm.

nach 45 Min. Kochen

	I	II	III
für	0,5105 Grm.	0,5815 Grm.	0,7055 Grm.

statt 0,5934 "

Um auch für noch stärkere Verdünnung eini-

zu erhalten, wurden die von der letzten Fällung no-

50 C.C. Flüssigkeit, welche also $\frac{1}{1600}$ At. KJ und

enthielten, wieder auf 200 C.C. verdünnt und davo-

50 C.C. auspipettirt und mit 30 C.C. N Silberlös-

fällt, und das Kochen wieder 45 Min. bei den einz-

tionen fortgesetzt.

Es wurden erhalten für

	I	II	III
für	0,4542 Grm.	0,5664 Grm.	0,7058 Grm.

statt 0,5713 "

Es wurden ferner folgende Versuche un-

den abgewogen 1,66 Grm. Jodkalium und 1,66 Grm. N

200 C.C. Wasser gelöst und je 10 C.C. der Lös-

Kochsalzlösung auf 300 C.C. verdünnt. Die Versuchsfli-
 keit enthielt demnach jedesmal

0,0830	Grm. KJ
0,04558	" KBr }
0,00210	" KCl }
0,58500	" NaCl.

Wurden die 3 Portionen mit überschüssiger Silberlösung
 ter Zusatz von Salpetersäure kochend ausgefällt, so musste
 s Gewicht des Niederschlags betragen

von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ 1,62857 Grm.

ch einstündigem Kochen mit 4 Grm. Bromkalium

von $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ 2,07483 Grm.

ad nach einstündigem Kochen mit 5 Grm. Jodkalium

von AgJ 2,56416 Grm.

Die Gewichte waren für I 1,6219 $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$

" II 2,0400 $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$

" III 2,5586 AgJ .

Die Berechnung ergäbe demnach, dass in I enthalten
 waren 1,3482 Grm. AgCl und in II 2,0744 Grm. AgBr , wäh-
 rend die Wägung für II nur 2,0400 Grm. = $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ er-
 geben hatte.

Es wurden desshalb der ursprünglichen Angabe von
 Field entsprechend bei wiederholten Versuchen mit den
 gleichen Quantitäten Flüssigkeiten des vorigen Versuchs, die
 Niederschläge II und III nach dem Auswaschen nicht mit
 4 Grm. KBr und 5 Grm. KJ eine Stunde gekocht, sondern
 20 Stunden in der Kälte digerirt.

Die Gewichte der Niederschläge waren

für I 1,6250 Grm. (statt 1,62857)

II 2,0280 " (" 2,07483)

III 2,5560 " (" 2,56416)

Aus diesen Zahlen ergeben sich für den Gehalt des ersten
 Niederschlags an AgCl 1,3000 Grm. statt 1,43906, und für
 den Gehalt des zweiten Niederschlags an AgBr 2,1120 Grm.,
 obgleich derselbe nur überhaupt 2,028 Grm. betragen hatte.

In allen angestellten Versuchen ist also auch nicht ein-
 mal eine annähernde Genauigkeit erzielt worden und dürfte

die ganze Methode desshalb zu **verwerfen** sein, weil nach derselben stets der Bromgehalt einer **Flüssigkeit** zu hoch gefunden wird; ja man kann sogar Brom **gefunden** zu haben glauben, wo gar keins vorhanden war. Der **Fehler** der Bestimmungsmethode von Field hat seinen **Grund** in der oben nachgewiesenen mangelhaften Umwandlung **des AgCl in AgBr** bei Behandlung des erstern mit einer **überschüssigen** Bromkaliumlösung und andererseits der Eigenschaft **des AgBr** beim Kochen mit Kochsalzlösung fast vollkommen in **AgCl** übergeführt zu werden. Da also die Principien, auf **denen** die auf dem Papier sich allerdings sehr empfehlende Methode von Field beruht, unrichtig sind, ist die ganze Methode **verwerflich**.

XLVI.

Ueber die Beschaffenheit des Blutes **nach einer**
Vergiftung mit Blausäure.

Von

Prof. Buchner in München.

Beobachtungen über die Beschaffenheit des Blutes von Thieren, welche mit Blausäure getödtet worden waren, in neuester Zeit mehrere gemacht worden. In München hierüber die Herren Collegen Voit und Heinrich **Ro** genaue Versuche angestellt und in Bonn hat Hr. Dr. W. **P**re die Blausäure zum Gegenstand einer ausführlichen **ph**ysiologischen Untersuchung gemacht, deren bisherigen **E**rggebnisse er in seiner vor **w**enigen Tagen erschienenen Schrift: „**B**lausäure physiologisch untersucht. Erster Theil. **B**onn 1865“ bekannt gemacht hat.

Der am 21. November vorigen Jahres in München geschene Mord an der Frau Gräfin Chorinsky Ledske, welche schon die Section vermuthen liess und wie die darauf von mir vorgenommene chemische Untersuchung **a**usser Zweifel stellte, mittelst Blausäure verübt worden war, **h**at mir Gelegenheit verschafft, die Beschaffenheit von **m**enschlichem Blut nach einer solchen Vergiftung näher kennen zu **l**ernen, d

unter den mir zur chemischen Untersuchung übergebenen Objecten befand sich auch das bei der Section der Leiche der genannten Gräfin gesammelte Blut, dessen Menge 285 Grm., mithin etwas über $\frac{1}{2}$ Pfund betrug.

Meines Wissens ist man über die Art und Weise, wie der genannten Gräfin das Gift beigebracht wurde, noch vollkommen unaufgeklärt. Der Rest des Thees, den die Unglückliche unmittelbar vor ihrem Tode in Gesellschaft ihrer angeblichen Mörderin getrunken, so wie die übrigen auf dem Tische vorgefundenen Flüssigkeiten, nämlich Milch, Rum und Trinkwasser, dann der Inhalt des Nachtopfes enthielten weder Blausäure noch Cyankalium; auch die anderen zur Untersuchung gebrachten Gegenstände aus der Wohnung der Gräfin waren mit Ausnahme eines Gläschens mit Kirschlorbeerwasser, welches aber noch ganz voll war und dessen Inhalt der Aufschrift zufolge als ein Mittel gegen Leibschnitten benutzt werden sollte, vollkommen frei von diesen Giften.

Die aufgeworfene Frage, ob Gräfin Ch. mit freier Blausäure oder mit Cyankalium vergiftet worden sei, konnte durch die chemische Untersuchung nicht bestimmt beantwortet werden, wohl aber kann ich mit Gewissheit behaupten, dass vier Tage nach dem Tode das Cyan im Mageninhalt und auch im Blute nur als freie Blausäure und nicht als Cyankalium vorhanden war und dass folglich, wenn auch Gräfin Ch. Cyankalium bekommen hätte, dieses durch chemische Zersetzung vollkommen in Cyanwasserstoff (Blausäure) verwandelt worden wäre.

Der dickbreiige Mageninhalt, welcher hauptsächlich aus zerkleinertem Schinken und Kartoffelresten bestand, roch etwas faulig, aber ausserdem so auffallend nach Blausäure, dass man schon dadurch auf die Vermuthung einer Blausäure-Vergiftung geführt wurde. Dieser mit Wasser gehörig verdünnte Magenbrei röthete Lakmuspapier ziemlich stark; als ein Theil davon destillirt wurde, ging gleich anfangs so viel Blausäure über, dass das Destillat nicht nur den charakteristischen Blausäure-Geruch im hohen Grade besass, sondern auch die bekannten chemischen Reactionen der Blausäure in unverkennbarer Weise zeigte.

Dass der Mageninhalt ausser Blausäure nicht auch Cyankalium oder eine derartige Cyanverbindung enthalte, konnte schon aus der sauren Reaction desselben geschlossen werden, indessen wurde, um den Beweis davon vollständig zu liefern, die Destillation des Magenbreies mit Wasser so lange fortgesetzt bis keine Blausäure mehr überging, worauf man den Destillationsrückstand mit Phosphorsäure vermischte und abermals destillirte. Aber diessmal konnte im Destillat keine Spur von Blausäure mehr entdeckt werden.

Ich habe, um die Menge der im Mageninhalt am 9. Tage nach dem Tode der Gräfin Ch. noch vorhandenen Blausäure beiläufig zu bestimmen, die Quantität dieser Säure in jenem Destillat, welches aus ungefähr einem Drittel des Magenbreies erhalten worden war, ausgemittelt. Es ergab sich hierbei eine Menge, welche auf den ganzen Mageninhalt berechnet nahezu 0,075 Grm. oder 1,2 Gran wasserfreier Blausäure entspricht. Eine solche Menge ist in einem Quentchen der officinellen Blausäure und in ungefähr zwei Unzen Bittermandel- oder Kirschlorbeerwassers enthalten. Gräfin Ch. musste aber eine grössere Menge Blausäure erhalten haben, weil ein Theil des Giftes, abgesehen von der Verdunstung, in das Blut und in andere Organe überging und desshalb nicht mehr im Magen gefunden werden konnte.

Nebenbei will ich bemerken, dass das wässrige Destillat aus dem Speisebrei Lakmuspapier nicht röthete und dass demnach dieser Chymus ausser Blausäure keine andere flüchtige freie Säure und namentlich keine freie Salzsäure enthielt. Die das Lakmuspapier röthende Substanz blieb im Destillationsrückstand und ist demnach fixer Natur; dieser saure Rückstand lieferte nach dem Filtriren und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Dialyse an das vorgeschlagene Wasser hauptsächlich die Säure und einige Salze abgab. Diese Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann ein paar Mal mit warmem Weingeist behandelt, wobei sich ein Theil auflöste. Der Verdampfungsrückstand der weingeistigen Flüssigkeit röthete Lakmus sehr stark, zeigte sich aber frei von Phosphorsäure; die darin vorhandene fixe Säure war vielmehr or-

ganischer Natur und verhielt sich wie Milchsäure; die Asche, welche beim Verbrennen zurückblieb, reagirte nicht mehr sauer, sondern im Gegentheil schwach alkalisch; Kali war darin in nur sehr geringer Menge und, wie es scheint, als Chlorkalium vorhanden; der Hauptsache nach bestand diese Asche aus Chlornatrium.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Dialysirten reagirte schwach sauer und war reich an Phosphorsäure und an Kali; ausser phosphorsaurem Kali konnte darin nichts Bemerkenswerthes gefunden werden.

Das ganze Verhalten der in Wasser löslichen Stoffe aus dem Destillationsrückstande des Mageninhaltes stimmt also mit demjenigen des Fleischsaftes überein; dasselbe unterstützt keineswegs die Annahme, dass Gräfin Ch. durch Cyankalium vergiftet worden sei.

Was nun die Beschaffenheit des Blutes aus der Leiche der Gräfin Ch. betrifft, so bot dasselbe einige auffallende Verschiedenheiten von gewöhnlichem menschlichen Leichenblute dar. Es fiel zunächst auf, dass dieses Blut eine helle kirschrothe Farbe hatte und diese Farbe mehrere Tage lang behielt, so wie dass dasselbe am fünften Tage und auch noch längere Zeit nach dem Tode nicht geronnen, sondern vollkommen flüssig war. Erst nach einigen Wochen fand man denjenigen Theil des Blutes, welchen man in einem lose bedeckten Gefässe bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt hatte, in eine dünne Gallerte verwandelt. Der hohe Grad der Unveränderlichkeit dieses Blutes gab sich ferner durch seine lange Unfähigkeit zu faulen zu erkennen. Am fünften Tage nach dem Tode roch es, obwohl vor dem Zutritt der Luft nicht geschützt, wie ganz frisches Blut; später nahm es einen etwas ranzigen Geruch, demjenigen alter Butter nicht unähnlich, an; ein Theil des Blutes, welcher in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, zeigte erst nach mehreren Wochen schwachen Fäulnissgeruch. Auch konnte an dem der Luft ausgesetzten Blute lange keine Schimmelbildung beobachtet werden; erst als das Blut etwas geronnen war, waren auf seiner Oberfläche einzelne Schimmelpartien zu bemerken. Ich habe diesem noch hinzuzufügen, dass bei einer wenige Tage nach

der Section vorgenommenen mikroskopischen Beobachtung des Blutes die meisten rothen Blutkörperchen darin zerstört.

Um zu sehen, ob sich in diesem Blute, welches, wie hin erwähnt, wie ganz frisches Blut, aber durchaus nicht Blausäure roch, diese Säure am fünften Tage nach der chemisch nachweisen lasse, wurde ein Theil desselben mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Die erste Portion des Destillats, welche besonders aufgegeben wurde, besass den Geruch nach Blausäure ganz unverkennbar. Silberlösung brachte darin sogleich eine weisse Trübung hervor, die sich beim Schütteln zu einem flockigen, sich weisslich-silber verhaltenden Niederschlag zusammen begab. Kalilauge und hierauf mit ein Paar Tropfen Eisenoxyd-Lösung vermischte Destillat wurde beim Ansäuern intensiv blau und bildete nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau. Mit einigen Tropfen Ammonium vermischt und auf ein kleines Volumen eingedampft, gab es mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, bewies, dass sich hier Rhodanammonium gebildet hatte, welches nur aus der im Destillat vorhandenen Blausäure entstehen konnte.

Durch diese Versuche ist also der Beweis am stimmtesten geliefert, dass sich noch am fünften Tage nach Tode Blausäure in dem Blute damit Vergifteter sich nachweisen lässt. Es ist mir diess selbst ein paar Wochen nach der Ermordung gelungen, ja sogar in dem fast vertrockneten Blute, welches sich aus der Mundhöhle der Leiche über den oberen Theil der Kleidung und auf die Stelle des Zimmerbodens, auf welchem Gräfin Ch. am zweiten Tage nach ihrer Ermordung gefunden wurde, ergossen hatte, konnte ich auf die beschriebene Weise Spuren von Blausäure deutlich nachweisen, ebenso in den mir zur Untersuchung übersandten Leber und Milz, geweihten und namentlich in der Leber und Milz.

Als die empfindlichste Methode, um geringe Mengen von Blausäure zu entdecken, hat sich hierbei die von M. Berzelius*) gezeigte, welche auf der k

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1847, 61, 127.

Umwandlung der Blausäure in Rhodanammonium durch Schwefel-
ammonium und der Reaction des Eisenchlorids auf das
Rhodanammonium beruht. Dieser Methode am nächsten steht
insichtlich der Empfindlichkeit die Umwandlung der Blau-
säure in Berlinerblau. Aber man muss, um bei sehr geringen
Mengen von Blausäure die blaue Färbung sichtbar zu machen,
das mit Kalilauge versetzte Destillat zuvor auf ein kleines
Volumen eindampfen, ehe man sie mit einem oder zwei Tropfen
Eisenoxyd-Oxydullösung vermischt und mit Salzsäure an-
säuert. Auch kommt der Niederschlag von Berlinerblau in
Form blauer Flöckchen oft erst zum Vorschein, wenn man die
Flüssigkeit in einer Probirröhre ein Paar Tage lang mässiger
Wärme ausgesetzt hat. Spuren von Blausäure werden auch
durch Silberlösung angezeigt, allein da das Cyansilber keine
charakteristische Farbe hat und Spuren desselben von Chlor-
silberspuren nicht wohl unterschieden werden können, so
würde natürlich diese Reaction allein nicht hinreichen, um
eine sehr geringe Menge Blausäure sicher zu erkennen. Ich
habe mich übrigens jüngst bei der Untersuchung des mir von
Hrn. Collegen Voit zur Verfügung gestellten Blutes von einem
Hunde, der mit einer Minimaldosis von Cyankalium getödtet
worden war, überzeugt, dass in dem Destillat eines solchen
mit Phosphorsäure angesäuerten Blutes weder durch Silber-
noch durch Eisenlösung, sondern nur durch die Rhodanreac-
tion an der Gränze chemischer Wahrnehmung stehende Blau-
säurespuren wahrgenommen werden konnten.

In neuester Zeit hat Hr. Schönbein in Basel ein sehr
interessantes Verhalten der Blausäure zu den Blutkörperchen
beobachtet und in der Zeitschrift für Biologie*) beschrieben,
welches, wie auch ich mich überzeugt habe, als das empfind-
lichste Reagens auf Blausäure und namentlich zur Nachwei-
sung derselben im Blute bezeichnet werden muss. Dieser
Chemiker hat schon vor einigen Jahren gefunden, dass die
Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit
besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffhyperoxyd in
Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen. Diese Fä-

*) Jahrg. 1867, 8, 3. Heft.

higkeit, welche offenbar von dem wesentlichen Bestandtheil der Blutkörperchen, dem sauerstoffsangenden Hämoglobin berührt, hat auch das mit Wasser verdünnte entfaserstoffte Blut, worin die Blutkörperchen aufgelöst sind, denn auch dieses katalysirt das Wasserstoffhyperoxyd mit stürmischer Lebhaftigkeit. Fügt man aber nach Schönbein eine nur sehr geringe Menge wässriger Blausäure zu solchem mit zwei Raumtheilen reinen Wassers verdünnten Blute, so wird die katalytische Wirkung der Blutkörperchen oder vielmehr der Hämoglobins so sehr geschwächt, dass bei der darauf folgenden Vermischung mit Wasserstoffhyperoxyd eine kaum merkliche Entbindung von Sauerstoffgas bewirkt wird.

Sehr bemerkenswerth ist die weitere von Schönbein festgestellte Thatsache, dass das verdünnte blausäurehaltige Blut durch Wasserstoffhyperoxyd bis zur Undurchdringlichkeit gebräunt wird, was auf eine tief gehende Veränderung hindeutet, welche das Hämoglobin unter diesen Umständen erleidet.

Dass die Blausäure für sich allein auf das Hämoglobin weder chemisch noch anderweitig einwirkt, ergibt sich aus dem Umstande, dass die Färbung der Blutflüssigkeit durch Zusatz von Blausäure unverändert bleibt (bei mehr Blausäure wird sich höher röthet) und dass blausäurehaltiges, mit Wasser verdünntes Blut im Spectrum die zwei charakteristischen Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämoglobins (Oxyhämoglobins) zeigt. Schönbein hat gefunden, dass ein solches Blut seine frühere katalytische Wirksamkeit verliert, nachdem man aus ihm die Blausäure entfernt hat, was man durch Umlösen derselben aus der Flüssigkeit thun kann. Die blausäurehaltige Blutflüssigkeit, welche mehrere Stunden lang in einem flachen Gefässe unter mässig erwärmten Ort offen an der Luft hatte stehen gelassen, vermochte das Wasserstoffsulphoxyd wieder zu katalysiren, ohne durch Letzteres im Mindesten verunreinigt zu werden, während die gleiche in einer luftdicht verschlossenen Flasche Tage lang gehaltene Flüssigkeit Wasserstoffhyperoxyd nur schwach katalysirte und durch dieses gebräunt wurde.

Die Eigenschaft blausäurehaltigen Blutes

offhyperoxyd tief gebräunt zu werden, macht es möglich, in der Flüssigkeit noch eine verschwindend kleine Menge von Wasserstoffsäure nachzuweisen. Um dieses zu beweisen, set Schönbein 50 Grm. enfasertes Ochsenblut mit 450 Grm. Wasser und 5 Mgrm. Blausäure (auf die wasserfreie bezogen) ersetzt. Dieses Gemisch wurde durch Wasserstoffhyperoxyd noch tief gebräunt, obgleich darin nur ein hunderttausendstel Blausäure enthalten war. Ja es konnte die Mischung noch mit der siebenfachen Menge Wasser verdünnt werden, so dass nur noch $\frac{1}{800000}$ Blausäure enthielt, um beim Zufügen von Wasserstoffhyperoxyd noch immer auf das Deutlichste gebräunt zu werden.

Schönbein konnte bei Anwendung dieses Verfahrens in gewöhnlichem Kirschwasser noch augenfälligst Blausäure nachweisen, die darin durch kein anderes Reagens mehr zu erkennen war; er bezeichnet desshalb die Blutkörperchen in Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd als das empfindlichste Reagens auf Blausäure. Uebrigens ist es, um die beschriebene Reaction zu erhalten, keineswegs gleichgiltig, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd in der Blutflüssigkeit fügt; denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so verursacht die Blausäure nicht die geringste Bräunung und wird das Wasserstoffsuperoxyd ebenso lebhaft katalysirt, als wenn keine Blausäure in dem Blute vorhanden wäre.

Ueber das Absorptionsspectrum des durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blutes hat Hr. Prof. Hagenbach in Basel Versuche angestellt. Er hat gefunden, dass in eben dem Maasse, als die rothe Farbe der Blutflüssigkeit in die braune übergeht, die beiden charakteristischen, zwischen E und D liegenden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins im Spectrum verschwinden, ohne dass dafür ein neuer Streifen aufträte. Es erstreckt sich dann die Absorption ziemlich gleichmässig über das Spectralfeld, das Roth ausgenommen, welches bei einiger Concentration der Blutflüssigkeit allein noch durch dieselbe dringt. Dadurch kann man das blausäurehaltige durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunte Blut von demjenigen, dessen Bräunung durch Schwe-

felsäure bewirkt ist, und welches jenem bis zum Verwechsell gleichet, unterscheiden, denn die schwefelsäurehaltige Blutflüssigkeit zeigt einen deutlichen Absorptionsstreifen im Roth, welcher dem durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blute vollkommen fehlt.

Der an Gräfin Chorinsky begangene Giftmord bot mir eine ganz passende Gelegenheit dar, die Tauglichkeit des Schönbein'schen Verfahrens zur Nachweisung der Blausäure im Blute eines mit Blausäure vergifteten Menschen zu erproben. Ich brauche kaum zu sagen, dass ich hierbei die Angaben Schönbein's vollkommen bestätigt gefunden habe. Das Blut aus der Leiche der Gräfin Ch. hat sich auch bei dieser Prüfung als ein verhältnissmässig stark blausäurehaltiges erwiesen. Ich habe seitdem schon öfter dieses Verfahren an blausäure- sowie an cyankaliumhaltigem Blute geprüft und mich dabei von dem hohen Grade seiner Empfindlichkeit überzeugt. Das Blut von dem Hunde, welchen Herr College Voit mit einer sehr geringen Menge Cyankalium vergiftet hatte, wurde beim Vermischen mit Wasserstoffhyperoxyd auf das Deutlichste gebräunt, obwohl sich aus der Flüssigkeit ziemlich viele Sauerstoffbläschen entwickelten, während in demselben Blute, wie oben erwähnt wurde, bloss noch durch die Rhodanreaction an der Grenze chemischer Wahrnehmung stehende Blausäurespuren entdeckt werden konnten. Das durch Wasserstoffsperoxyd erfolgende Dunklerwerden eines Blutes, welches nur Spuren von Blausäure enthält, nimmt man am besten durch einen vergleichenden Versuch wahr, indem man von gleichen Hälften des zu prüfenden Blutes die eine mit Wasserstoffhyperoxyd und die andere mit demselben Volumen reinen Wassers vermischt und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten betrachtet; wenige Tropfen Blut genügen zu diesem Versuche.

Ich halte das Schönbein'sche Verfahren für das bequemste und empfindlichste zur Nachweisung der Blausäure im Blute. Aber damit man die Erscheinung des Dunklerwerdens durch Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen könne, darf das Blut nicht schon so alt sein, dass es durch freiwillige Zersetzung dunkler geworden ist, denn ein solches

säurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in der Farbe nicht mehr verändert. Im Blute aus der Leiche Gräfin Ch. habe ich noch lange, nachdem Wasserstoffhyperoxyd keine Farbenveränderung mehr darin bewirkte, telst der anderen Reagentien Blausäure nachweisen können.

XLVII.

Die Amide der Pyrophosphorsäure.

Ueber diesen Gegenstand hat Gladstone eine Anzahl neuer Beobachtungen gemacht, welche seine Ansichten über die Constitution jener Amidsäuren präciser gestaltet haben (ourn. Chem. Soc. [2] 6, 64, Febr. 1868).

Die *Pyrophosphamidsäure* konnte bisher nur durch Ersetzen eines Metallsalzes der höheren Amidsäuren gewonnen werden. Nachmals fand der Vf., dass eine Lösung freier pyrodiamidsäure, die einige Wochen gestanden hatte, etwas davon enthielt. Und schliesslich, meint der Vf., sie synthetisch in folgender Art erhalten zu haben, wenn nicht die zu beschreibenden Verbindungen eine eigenthümliche Art von Ammoniak-Doppelsalzen sind (was man wohl zunächst vermuthen sollte, bis bessere Gegenbeweise geliefert sind. D. Red.).

Gewöhnliche Pyrophosphorsäure, mit Ammoniak gesättigt, und mit einem Ueberschuss von Barytlösung versetzt, giebt einen Niederschlag, der gut gewaschen und getrocknet, beim Glühen schwarz wird und Ammoniak liefert. Der Vf. hält ihn für ein Pyrophosphamat. Aehnliche Resultate erhält man mit Bleizucker und Eisenchlorid.

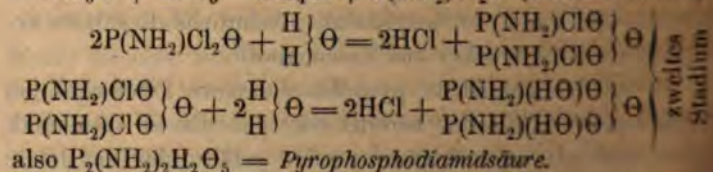
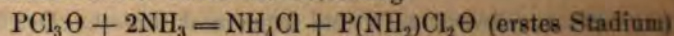
Wird das unlösliche pyrophosphorsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von Salmiak bereitet oder dasselbe in Ammoniak gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt oder der letzte Fall umgekehrt, so erhält man stets einen stickstoffhaltigen Niederschlag, der indessen nicht das gewöhnliche Pyrophosphamat ist, denn er löst sich ein wenig in reinem Wasser, vollständig in Natronpyrophosphat und Eisenchlorid und wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Aber vielleicht ist es eine lösliche Modification des bekannten Eisenpyrophos-

phamats. Eine Umwandlung in dieses durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelang nicht. Sein Stickstoffgehalt (5,35 p.C.) stimmt zwar nahezu mit dem (5,65) des $P_2(NH_2)Fe_3O_6 \cdot H_2O$, aber diess würde auch mit dem Doppelsalz $P_2(NH_4)Fe_3O_7$ stimmen.

Pyrophosphodiamidsäure wird, wie früher beschrieben, am besten durch den weissen flockigen Niederschlag erkannt, den Eisenoxydsalze in ihren sauren Lösungen erzeugen. Man könnte diese Fällung auch für pyrophosphorsaures Eisenoxyd halten, aber dieses entsteht nicht wenn die Lösung sehr stark sauer ist und ferner ist der pyrophosphodiamidsaure Niederschlag leicht zu unterscheiden, wenn man ihn trocknet und glüht. Dann wird er schwarz, giebt Ammoniak und etwas eines flüchtigen Beschlags, der in Wasser gelöst Silbernitrat schwarz fällt.

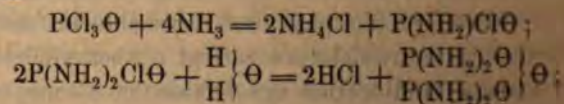
Pyrophosphotriamidsäure wird vortheilhafter auf andere als die früher angegebene Art (dies. Journ. 97, 366) folgendermaassen bereitet: man sättigt Phosphoroxychlorid mit trockenem Ammoniak, ohne sich um die Temperaturerhöhung zu kümmern, erhitze die Masse nachher auf $220^\circ C$, setze Wasser zu und koche eine kurze Zeit. Dann wird alles Unlösliche in Pyrophosphotriamidsäure verwandelt.

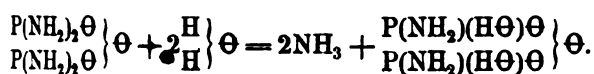
Die Constitution dieser Amidsäuren formulirt der Vf. nun analog derjenigen der Pyrophosphorsäure (dies. Journ. 102, 368) und ihre Entstehung aus dem Phosphoroxychlorid veranschaulicht er durch die Gleichung



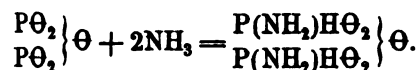
also $P_2(NH_2)_2H_2O_5 = \text{Pyrophosphodiamidsäure.}$

Aber auch noch von einem anderen Amid, welches aus dem Phosphoroxychlorid entsteht, ist die Säure ableitbar, nämlich

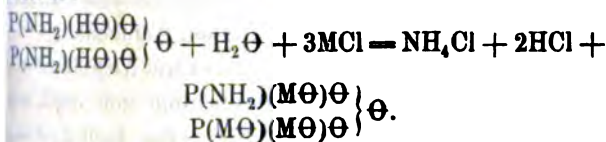




Ganz einfach ist ihre Entstehung aus der wasserfreien Phosphorsäure zu erklären:



Die Bildung der pyrophosphamidsauren Metallsalze, $(\text{H}_2)\text{M}_2\Theta_6$, aus der vorigen Säure durch Metallchloride läuft so:



Endlich die Pyrophosphotriamidsäure, deren rationelle Formel $\begin{matrix} \text{P(NH}_2)(\text{NH}_2)\Theta \\ \text{P(NH}_2)(\text{H}\Theta)\Theta \end{matrix} \left\{ \Theta \right\}$ ist, entsteht aus einem Oxychlorid unbekannter Zusammensetzung.

XLVIII.

Reactionen der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten.

Chapman und Smith haben das Verhalten einer Anzahl salpetrigsaurer und salpetersaurer Aetherarten, so weit es noch nicht in den Lehrbüchern angegeben ist, untersucht und theilen darüber Folgendes mit (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 576, Decbr. 1867).

Salpetrigsaurer Amyläther, wenn mit Methyloxyd-Natron in einem mit umgekehrten Kühler versehenen Apparat erhitzt, zerlegt sich in Methyl-Amyläther und salpetrigsaures Natron, genau nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2 + \text{NaNO}_2$.

Ganz analog ist die Zersetzung mit Aether-Natron.

Mit Ammoniak zersetzt er sich nur bei 130°C . und zwar in Stickstoff, Amylalkohol und Wasser: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{NH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$.

Mit concentrirter Salzsäure entwickelt er in der Wärme Gas, noch leichter zersetzt er sich, wenn Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit wird grün, blau, schliesslich farblos. Die hauptsächlichste Reaction (abgesehen von Nebenproducten) ist diese: $C_{10}H_{11}NO_4 + HCl = C_{10}H_{12}O_2 + NO_2 + Cl$. — Mit Bromwasserstoff ist die Reaction eine andere, es treten nur Bromamyl und salpetrige Säure, kein freies Brom auf. — Mit Jodwasserstoff entwickelt sich viel Jod, kein rother Dampf und es entstehen Jodamyl, Wasser und Stickoxyd, nicht selten auch Ammoniak.

Mit Eisessig mischt sich salpetrigsaurer Amyläther völlig und die gegenseitige Einwirkung beginnt erst im Kochen. Dann entweichen rothe Dämpfe, gegen das Ende Stickoxyd und man erhält ganz reines essigsaares Amyloxyd von $140^\circ C$. Siedepunkt.

Mit Ameisensäure mischt sich der salpetrigsaure Amyläther nicht, beim Erhitzen entsteht heftige Einwirkung und viel farbloses Gas (Kohlensäure und Stickoxydul mit Spuren Stickoxyd). In der Retorte bleibt ameisensaures Amyloxyd von $118^\circ C$. Siedepunkt, gelöst in der überschüssigen Ameisensäure.

Mit Chlorzink entwickelt er viel Gas und der Aether löst sich allmählich auf. Dann bewirkt Wasserzusatz die Abscheidung einer gefärbten öligen Schicht an der Oberfläche und bei der Destillation erhält man ein farbloses Oel, bestehend aus valeriansaurem Amyloxyd und dem ihm isomeren Valeral.

Auf Zink wirkt er selbst im Kochen nur sehr langsam und unvollkommen und es entstehen Stickoxyd und Amyloxyd-Zinkoxyd, fast gar kein salpetrigsaares Zinkoxyd.

Auf Natrium ist der salpetrigsaure Amyläther anfangs von geringer Wirkung, bald aber beginnt sie und steigert sich so heftig, dass sie oft mit einer Explosion endigt. Gelöst mit Aether verdünnt und moderirt verläuft die Reaction ruhig und zwar je nach den Umständen unter Ausgabe von Stickstoff oder Stickoxydul oder beiden im Gemenge, und Bildung von Natron und Amyloxyd-Natron.

Salpetersaurer Amyläther wirkt gelinde erhitzt heftig

hydroxyd-Natron ein, indem sich Methyl-Aethyläther und Natriumsalpeter bilden. — Ganz analog ist seine Wechselzerlegung mit alkoholischer Kalilösung.

Natrium wird im salpetersauren Amyläther ganz goldig beim Erwärmen tritt eine heftige Wirkung ohne Gasentkennung ein, indem die ganze Masse erstarrt. Mit Wasser fällt diese in Amylalkohol, Natron und salpetrigsaures Natron. Die Reaction verlief demnach so $C_{10}H_{11}NO_6 + Na_2C_{10}H_{11}NaO_2 + NaNO_3$. Mit Aether verdünnter salpetersaurer Amyläther wirkt kalt sehr energisch auf Natrium.

Die Darstellung des salpetersauren Amyläthers mit Hülfe von Harnstoff ist sehr unbefriedigend in der Ausbeute und Reinheit, ebenso die von Persoz vorgeschlagene Methode, gegen gelang den Vff. die Bereitung durch Anwendung eines Gemenges von 1 Vol. Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) und 1 Vol. Schwefelsäure (gewöhnliche concentrirte). Dieses wurde mit Salz und Eis gekühlt und durch einen bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Tropftrichter successiv mit 50 C.C. Amylalkohol auf 150 C.C. Säure beschickt *unter stetem Umrühren*. Ohne weitere Reaction erhob sich eine Oelschicht an der Oberfläche, welche der gewünschte Aether war und nur mit Wasser und Kalilauge gewaschen wurde. Ausbeute 100 Th. Amylalkohol 144 Niträt. Der so gewonnene Aether ist völlig farblos, siedet bei 147—148° C. und hat bei 7—8° C. dasselbe spec. Gew. wie Wasser von derselben Temperatur, bei geringerer Temperatur ist er schwerer, bei höherer leichter als Wasser. Er ist völlig unlöslich in Wasser, Ameisensäure, Salzsäure, kalter Schwefel- und Salpetersäure, löslich in Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Benzol und Eisessig. Sein Dampf verursacht eingeathmet Kopfschmerz, Schwere und Unruhe. Er löst Schwefel im Sieden reichlich, auch Phosphor, aber letzterer veranlasst leicht eine dumpfe Explosion und Schwärzung der Flüssigkeit.

Mit Phosphorchlorür kann der Aether stundenlang unverändert gekocht werden, auch Phosphorchlorid veranlasst erst nach längerem Kochen Zersetzung, aber Phosphoroxychlorid wirkt heftig unter Bildung von Substitutionsproducten und einer Base von unerträglichem Geruch.

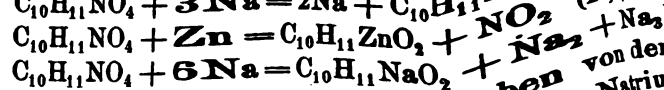
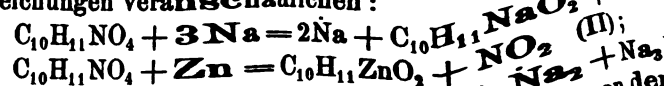
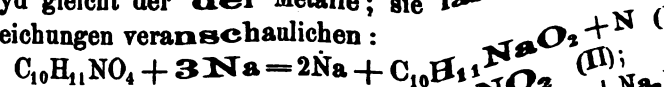
Salpetersaures Aethyloxyd kann ebenso wie der betreffende Amylätber bereitet werden. Es wird weder durch Ameis-, Essig-, Oxal- und Salzsäure, noch durch kalte Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen, ebensowenig durch Phosphorchlorid und -Chlorid, dagegen durch das Oxychlorid. Es löst sich in Schwefel und Phosphor.

Mit essigsaurem Kali in weingeistiger Lösung zerlegt sich leicht in Essigsäure und Salpeter, gegen Natrium hält es sich wie Amylnitrat, giebt aber zu Zeiten gefährliche Explosionen damit.

Explosionen damit. *Salpetersaures Methyläthyläther* verhält sich gegen Amylnatron wie der entsprechende Äthyläther, auf Natrium wirkt es nur schwach und sehr langsam ein. Untersuchung

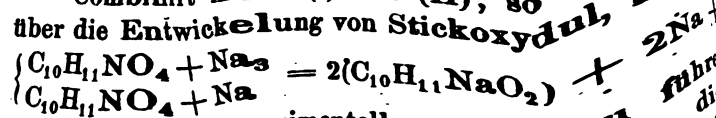
Späterhin haben die Vff. weitere Untersuchungen die Zersetzung der salpetrigenen und salpetrischen Arten gemacht, deren Resultate folgende waren (Jour. Soc. [2] 6, 174, Mai 1868).

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf salpetrigsaures Zinkoxyd gleicht der der Metalle; sie lässt sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



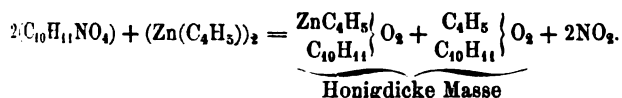
Die letztere soll Rechengenschaft geben Natrium Substanz, die während der Reaction das Stick gehend bekleidet und wahrscheinlich aus besteht.

Combinirt man (I) und (II), so erhält man über die Entwicklung von Stickoxydul, nämlich

$$\begin{cases} \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{Na}_2 = 2(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NaO}_2) + 2\text{Na} + \text{N}_2\text{O} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{Na} = \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NaO}_2 + \text{N}_2\text{O} \end{cases}$$


Um den experimentellen Beleg zu
äthyl analog den Metallen wirke, liessen
saures Amyloxyd auf in Aether gelöstes
und zwar bald dieses bald jenes im Ueb
Unverdünntes Zinkäthyl darf man nicht m
sauren Aether in Berührung bringen, son
Flammen aus.

Setzt man überschüssiges Nitrit des Amyls mit Zinkäthyl in Wechselwirkung, so entweicht Stickoxyd und es hinterbleibt eine honigdicke Masse, die mit Wasser in Amylalkohol, Aethylalkohol, Aethylhydrat und wahrscheinlich Aethyläther zerfällt. Diese Reaction geht also nach Gleichung (II) vor sich.



Die Verbindung $\text{ZnC}_4\text{H}_9\left\{\text{C}_{10}\text{H}_{11}\right\}\text{O}_2$ giebt mit Wasser Zinkoxydhydrat, Amylalkohol und Aethylwasserstoff. Der Aethylalkohol verdankt wohl seine Entstehung der Einwirkung des Wassers auf $\text{C}_4\text{H}_9\left\{\text{C}_{10}\text{H}_{11}\right\}\text{O}_2$.

Wird umgekehrt in überschüssiges Zinkäthyl successiv Amylnitrit eingetropft, so bemerkt man kaum Gasentwicklung. Trotz alledem verläuft auch hier die Reaction zunächst wie im vorigen Fall, aber das freigewordene Stickoxyd wird von dem überschüssigen Zinkäthyl absorbiert und bildet damit nach Frankland die Doppelverbindung:



Die honigdicke Masse, welche bei diesen Versuchen nach Abdestillation des Aethers hinterblieb, wurde beim Erkalten fest und entwickelte bei Wasserzusatz Ströme von Gas. Nach Zusatz von mehr Wasser und Destilliren erhielt man Amyl- und Aethylalkohol im Destillat; der Rückstand mit Kohlensäure behandelt, gab kohlensaures Zinkoxyd und ein sehr leicht lösliches Zinksalz, welches mit Baryt zerlegt, ein unkrystallisirbares zerfliessliches Barytsalz mit 43,6 p.C. Barytgehalt lieferte. Da diese Zusammensetzung mit der des dinitroäthylsauren Baryts übereinstimmte, so wurde noch das bezeichnendste Salz dieser Säure, das Kupferoxydsalz, dargestellt und diess stimmte in der That genau mit Frankland's Angaben darüber zusammen.

Mischt man nur wenig Aether mit dem Zinkäthyl, ehe

das Amylnitrit zugesetzt wird, so erhält man Triäthyl- und diese Reaction verläuft also nach Gleichung (III).

Wenn unverdünntes Zinkäthyl in Kohlensäure, salpetersaurem Amyl vermischt wird, so zeigt sich keine Wirkung, einen Moment an die Luft gebracht, explodirt die Mischung heftig und wenn bis 40° erwärmt, ebenfalls.

XLIX.

Ueber das Triamidophenol.

(Neue Untersuchung.)

Von

Carl Heintzel.

Nachdem ich bereits in der deutschen chemischen Gesellschaft*) zu Berlin mitgetheilt habe, dass die Wiederholung meiner Arbeit „über das Triamidophenol“**) ledigliche Bestätigung der früher gemachten Beobachtungen ergab, liegt mir nur noch ob, die durch die neuen Analysen erhaltenen Zahlen und einige charakteristische, zur Bestimmung der untersuchten Salze wichtige Eigenschaften anzuführen.

Die von Lautemann vorgeschriebenen Mengen von Phosphor, Wasser und Pikrinsäure behufs Reduction der Salze sind sehr gut gewählt und geben regelmässige Resultate. Sobald die heftige Einwirkung der Amide über ist und die Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen hat, ist auch die Amidirung der Pikrinsäure beendet. Eine weitere Reduction derselben durch Erhitzen oder Destilliren der überschüssigen Jodwasserstoffsäure ist nicht statt. Um die Flüssigkeit von gebildetem Ammoniumphosphor zu befreien, ist es vorthailhaft, dieselbe durch langfaserigen Asbest in einem Wassertrichter zu filtriren. Aus dem Filtrat scheidet sich dann jodwasserstoffsaures Triamidophenol in weissen, glänzenden Nadeln aus.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 10, S. 111.

**) Dies. Journ. 100, 193.

e überstehende Flüssigkeit abgegossen, wird das Salz mit etherweingeist gewaschen und in heissem absoluten Alkohol gelöst. Die filtrirte Lösung, welche eine bräunliche Färbung angenommen hat, wird mit reiner Jodwasserstoffsäure versetzt und unter den Luftpumpenexsiccator gebracht. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich das jodwasserstoffsaure Triamidophenol in grossen rhombischen Säulen mit abgestumpften Kanten aus. Man wäscht diese Krystalle schnell mit Aether und bringt sie wieder in den Exsiccator. Trotzdem bei all diesen Operationen möglichst schnell verfahren und das directe Licht abgehalten wird, erhält man sehr selten ein völlig farbloses Salz. Gewöhnlich gewinnt man ein Product, das durch Jodaustritt eine gelbliche Färbung angenommen hat und etwa 1—2 p.C. Jod weniger enthält, als das reine Salz enthalten müsste.

Fünf verschiedene Proben zeigten je nach der geringeren oder stärkeren Gelbfärbung

72,2 71,6 71,2 70,7 70,6

p.C. Jod, während das weisse, noch unzersetzte Salz den richtigen Jodgehalt von 72,8 p.C. hatte.

0,2620 Grm. der im Luftpumpenexsiccator getrockneten Substanz gaben mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre auf 115° erhitzt:

0,3532 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1909 Grm. Jod = 72,86 p.C.

	Ber.	Gef.
J	72,84	72,86

Leider lässt sich aus den Zahlen, welche ich bei der Verbrennung des jodwasserstoffsäuren Triamidophenols erhalten habe, kein sicherer Schluss für die Zusammensetzung des Salzes ziehen. Es wurde, wie es bei Stickstoff und Jod enthaltenden Substanzen gewöhnlich ist, zu viel Kohlenstoff gefunden, und da der Kohlenstoffgehalt des Triamidobenzol und Triamidophenolsalzes nur um $\frac{1}{2}$ p.C. differirt, konnte das Resultat zu Gunsten beider Formeln gedeutet werden.

Das einzige Triamidophenolsalz, welches leicht von absoluter Reinheit erhalten werden kann und das am besten die Frage, ob man es mit einer sauerstoffhaltigen oder sauer-

stofffreien Verbindung zu thun habe, entscheidet, ist die salzsaure Verbindung.

Lautemann und Gauhe geben an, dass sie dieses Salz nie jodfrei erhalten hätten; ich will jedoch hier genau die Methode mittheilen, nach der man diese Verbindung absolut jodfrei darstellen kann. Man löst das jodwasserstoffsaurer Salz in wenig Wasser und setzt etwa die 8fache Menge starker Salzsäure zu. Schon nach wenigen Minuten erfolgt eine massenhafte Ausscheidung der salzsauren Verbindung. Dieselbe wird auf einen Trichter gebracht, mit Salzsäure abgespült, auf Papier ausgeschlagen und ausgepresst. Das Präparat wird wieder in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und gepresst. Nachdem man diese Prozedur noch einmal vorgenommen hat, ist die Verbindung absolut jodfrei und kann nun für die Analyse aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Alle diese Operationen müssen schnell hintereinander vollzogen werden. Bleibt das ausgefällte Salz stundenlang mit der Salzsäure zusammen, so bildet sich eine geringe Menge Salmiak neben einer stickstoffärmeren, nur 1 Aeq. Salzsäure bindenden Basis, von der ich schon früher berichtet habe *).

Die Bildung dieses chlorärmeren Körpers zeigt sich durch eine Rosafärbung der über den Krystallen stehenden Salzsäure an. Bei der Analyse ergab sich, dass ein solches, spurenweis zersetztes Triamidophenolsalz $\frac{1}{2}$ — 2 p.C. Chlor weniger enthielt, als der reine Körper.

In verschiedenen mehr oder minder veränderten Portionen wurde gefunden:

Cl 42,3, 42,3, 42,1, 42,0, 41,6 41,1;

während das salzsaure Triamidophenol enthält 42,8 p.C. Chlor.

Von der mit aller Sorgfalt für die Analyse bereiteten Substanz gaben:

1) durch Verbrennen mit chromsaurem Kali, bei vorgelegtem Kupfer:

0,3802 Grm.

0,1710 „ Wasser = 5,07 p.C. H,

0,4097 „ Kohlensäure = 29,38 p.C. C.

*) Dies. Journ. 100, 221.

2) Nach dem Glühen mit Kalk und nachherigem Behandeln mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben

0,1935 Grm. Substanz

0,3124 „ Chlorsilber,

0,0188 „ metallisches Silber,

entsprechend 43,12 p.C. Chlor.

Um die Natur dieses Salzes noch weiter zu studiren, habe ich dasselbe auch aus dem schwefelsauren Triamidophenol dargestellt. Zu dem Ende löste ich das schwefelsaure Salz, das ich aus der jodwasserstoffsäuren Verbindung durch Ersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit absolutem Alkohol erhalten hatte, in wenig Wasser, gab die gleiche Menge Salzsäure zu und reinigte die alsbald abgechiedene Krystallmasse durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren von Schwefelsäure.

3) Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben:

0,2410 Grm. Substanz

0,1110 „ Wasser = 5,11 H,

0,2581 „ Kohlensäure = 29,20 C.

4) Durch Glühen mit Kalk und nachheriges Behandeln mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben:

0,1628 Grm. Substanz

0,2835 „ Chlorsilber = 43,06 Cl.

5) Nach der Dumas'schen Methode gaben 0,2756 Grm. Substanz bei 16° C. und 760,9 Mm. Druck 39,3 C.C. Stickstoff = 16,61 p.C.

Nachdem ich mich durch diese Analysen nochmals überzeugt hatte, dass das untersuchte Salz wirklich ein saurestoffhaltiger Körper, ein Triamidophenolsalz ist, versuchte ich noch einmal das Lautemann'sche Pikrammonium darzustellen, indem ich mich ganz genau an seine Vorschriften band, d. h. nach Beendigung der stürmischen Reaction den grössten Theil der gebildeten Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom abdestillirte. Ich erhielt beim Erkalten der Lösung des reducirten Körpers die bekannten weissen, rhombischen Krystalle, stellte aus denselben das salzsaure Salz her und fand bei der Analyse desselben, dass ich es mit nichts anderem als salzsaurem Triamidophenol zu thun hatte.

6) Durch Glühen mit Kalk und nachherige Behandlung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben:

0,2405 Grm. Substanz

0,4155 „ Chlorsilber = 42,72.

Die für diese Verbindung berechnete Menge Chlor ist 42,85 p.C., während das Lautemann'sche Pikrammoniumchlorid 45,80 p.C. Cl enthalten müsste.

Ein Zweifel, ob das eben beschriebene Salz mit der, aus salzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Verbindung identisch sei, ist meinerseits nicht mehr denkbar. Beide Körper haben ganz dasselbe äussere Ansehen, zeigen genau dieselben Reactionen und geben bei der Analyse dieselben Zahlen.

Einen indirecten Beweis für den Sauerstoffgehalt der beiden Salze giebt mir die durch Reduction mittels Eisenchlorid erfolgende Bildung des blauen Amidodiimidkörpers^{*)}.

Wollte man nicht annehmen, dass schon Sauerstoff in der Muttersubstanz enthalten sei, so könnte man das Vorhandensein desselben in der blauen Substanz nur durch eine höchst unwahrscheinliche Zersetzung von Wasser erklären.

Als eine neue Bestätigung, dass das durch Zinn und Salzsäure aus Pikrinsäure erhaltene Product, mit Schwefelwasserstoff behandelt, salzsaures Triamidophenol liefert, kann ich einige Analysen des Herrn J. v. Tippielskirch anführen.

1) 0,3517 Grm. Substanz gaben

0,3707 „ Kohlensäure = 28,7 p.C. C,

0,1605 „ Wasser = 5,08 p.C. H.

2) 0,2915 Grm. Substanz gaben

0,4887 „ Chlorsilber }

0,0146 „ metallisches Silber }

entsprechend 43,1 p.C. Cl.

3) 0,3686 Grm. Substanz gaben

0,6286 „ Chlorsilber }

0,0115 „ metallisches Silber }

entsprechend 43,2 p.C. Cl.

Hier folgt die Zusammenstellung vorstehender Analysen:

^{*)} Dies. Journ. 100, 107.

Das salzsaure Triamidophenol, $C_6H_2(OH)(NH_2)_3 \cdot (HCl)_3$

	verlangt	gefunden ist				
		1, 2.	3, 4, 5.	6.	1, 2, 3, v. Tappelskirch	
C	28,97	29,38	29,20	—	28,7	—
H	4,81	5,07	5,11	—	5,08	—
N	16,90	—	16,61	—	—	—
Cl	42,85	43,12	43,06	42,72	43,1	43,2
O	6,47	—	6,02	—	—	—
	100,00		100,00			

Von den übrigen Triamidophenolsalzen eignet sich keines besonders zur Untersuchung. Das, aus einer wässerigen Lösung von jodwasserstoffsäurem Triamidophenol auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auskrystallisirende Salz, welches von Lautemann schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd genannt wurde, und auf dessen Untersuchung Gauhe grossen Werth legt, krystallisirt zwar sehr schön, verwittert aber schon im einfachen Schwefelsäureexsiccator. Lautemann fand übrigens in diesem Salz 2 Krystallwasser, während dasselbe nach Gauhe nur 1 Krystallwasser enthält.

Die schwefelsauren Triamidophenolverbindungen sind schwer rein darzustellen. Es existirt ein neutrales und ein saures Salz; sehr leicht erhält man Gemische von beiden Salzen. Das neutrale schwefelsaure Triamidophenol ist von mir früher wiederholt und auch jetzt untersucht worden.

1) 0,4209 Grm. Substanz wurden mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorsichtig zersetzt und gaben nach der Behandlung mit Chlorbaryum

0,5203 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 16,97 p.C.

Schwefel.

2) 0,3657 Grm. Substanz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben

0,4467 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 16,77 p.C.

Schwefel.

	Ber.	Gef.	
S	16,78	16,97	16,77

Die Resultate der von Herrn Dr. Gauhe in jüngster Zeit veröffentlichten Arbeit, über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Diamidophenol, stehen in Widerspruch mit der von mir früher und jetzt ausgesprochenen Theorie über die

Reduction der Pikrinsäure durch Jodwasserstoffsäure; doch kann ich, mich auf die Genauigkeit meiner stets übereinstimmenden Beobachtungen stützend, nicht anders als wiederholen, dass bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure sowohl, wie auch durch Jodwasserstoffsäure die Pikrinsäure amidirt, nicht aber ihre Hydroxylgruppe zersetzt wird.

Berlin, Juli 1868.

L.

Chemische Untersuchung des Wassers der Schwefelquelle zu Oberdorf im Algäu.

Von

Prof. Dr. Buchner.

(A. d. Sitzungsber. d. kön. bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.)

Unweit dem Orte Oberdorf bei Hindelang, in einem der schönsten Theile des Algäus, entspringt auf einer das weit Gebirgsthal beherrschenden Anhöhe, über welche die Strasse nach Tyrol führt, eine Schwefelquelle, welche der thätige praktische Arzt Herr Dr. Leonhard Stieh von Sonthofen seit ein Paar Jahren zu Heilzwecken benutzt, wozu er in der Nähe der Quelle eine gern besuchte Badeanstalt errichtet hat. Einer an mich ergangenen Einladung zufolge habe ich das Wasser dieser Quelle einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile.

Bei der von mir vorgenommenen Besichtigung der Quelle konnte schon in einiger Entfernung von der mit einer Thüre verschlossenen Brunnenstube, in welcher sich das Wasser der Quelle ansammelt, ein Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz gut wahrgenommen werden. Beim Oeffnen der gemauerten Stube trat dieser Geruch noch stärker hervor und das darin befindliche Wasser erschien weisslich getrübt, gerade so wie eine an der Luft stehende Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, deren Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wurde.

Nachdem das Wasser aus der Brunnenstube abgelassen

ten war, bemerkte man, dass auf dem mergeligen Grunde Quellwasser theils seitwärts, theils von unten hervor tritt und dann die Brunnenstube bis zur Höhe von einigen füllt.

Der Mergel dieses Grundes sieht im feuchten Zustande schwarzgrau und getrocknet hellgrau aus. Er enthält, wie damit vorgenommene chemische Untersuchung bewies, etwas organische Substanz und ein wenig freien Schwefel beigemengt, welcher letztere offenbar von der in der Brunnenstube beständig vor sich gehenden Zersetzung im Wasser aufgelösten Schwefelwasserstoffs herrührt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in diesem Wasser wurde an einem Herbstmorgen vorgenommen, nachdem sich die am Abend zuvor entleerte Brunnenstube frisch mit Wasser gefüllt hatte.

Auch diessmal roch das klare Wasser sehr stark nach Schwefelwasserstoff; der Geschmack desselben war hepatisch und bald darauf schwach bitterlich-salzig, ähnlich dem einer Auflösung von schwefelsaurem Kalk.

Man bestimmte die Menge des Schwefelwasserstoffs mittelst einer stark verdünnten wässerigen Jodauflösung, welche in einem Liter 1,27 Grm., d. h. 0,01 Mischungsgewicht freien Jods enthielt.

Von dieser Jodlösung wurden 0,2 C.C. gebraucht, um 100 C.C. eines schwefelwasserstofffreien Wassers, dem man ein wenig dünnen Stärkekleister beigemischt hatte, deutlich blau zu färben. Hingegen waren, um die nämliche Erscheinung in 100 C.C. des fraglichen Mineralwassers hervorzubringen, im Mittel von mehreren sehr gut übereinstimmenden Versuchen 15,05 C.C. Jodlösung erforderlich.

Da nun 1 Mischungsgewicht Jod (= 127,00) einem Mischungsgewichte Schwefelwasserstoff (= 17,00) äquivalent ist und beide Stoffe in diesen Mengenverhältnissen sich umsetzen in Jodwasserstoff und freien Schwefel, so ergibt sich, dass das Oberdorfer Schwefelwasser in einem Liter 0,02525 Grm. Schwefelwasserstoff enthält, was bei der gefundenen Temperatur des Wassers, in Volumen ausgedrückt, 17,22 C.C. beträgt.

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberdorf verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist und deshalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezählt werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constanter Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe des Brunnenstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luft Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten aus leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und mehr schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von $+ 8,5^{\circ} \text{R.}$ oder $10,6^{\circ} \text{C.}$

Das spec. Gew. desselben wurde bei $+ 15^{\circ} \text{R.} = 1,0014$ gefunden.

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen gebrachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewahrung noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich an der Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lakmustinctur wurde davon blau gefärbt, mit Wasser ist das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser sogleich eine braune Färbung, dann Trübung und endlich schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und auch mit Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Schütteln einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure unlösliche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem Wasser eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindende Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der Wand des verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von kohlensaurem Kalke ab.

Ammoniak bewirkte eine weisse Trübung und hierauf einen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salmiak wieder auflöste (Magnesia).

Oxalsaurer Ammoniak gab eine starke weisse Trübung und Niederschlag von oxalsaurem Kalk. In dem mit Salmiak vermischten und von diesem Niederschlag abfiltrirten Wasser wurde dann auf Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak noch eine weisse Trübung und später ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorgebracht.

Beim Verdampfen des Wassers schied sich zuerst kohlenetwas kohlensaure Magnesia aus. Der nach Verdampfen zurückgebliebene Rückstand war und schwärzte sich auch bei stärkerem Erhitzen kaum über 100 C. Woraus hervorgeht, dass das Wasser beinahe aus reinen mineralischen Stoffen ist.

Wasser hinterliessen im Mittel von zwei sehr bestimmten Versuchen 0,1845 Grm. bei 180° C. trockneten Rückstand. In einem Liter Wasser nach 1,845 Grm. fixer Stoffe nach directer Bestimmung. Also sind in einem Pfunde zu 16 Unzen (Gran) 14,15 Grane fixer Bestandtheile, direct beaufgelöst.

Bei schwachem Glühen betrug der Verdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser 0,1725 Grm.

Aus obigen Versuchen und aus der näheren qualitativen Analyse des Verdampfungsrückstands geht hervor, dass in dem Wasser folgende Stoffe enthalten sind:

- 1) Von gasförmigen Stoffen:
Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.
- 2) Von fixen Stoffen:
Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und Magnesia, gebunden an Chlor (sehr wenig), Schwefelsäure und Kohlensäure; ferner Kieselsäure und Spuren von Lithion, Thonerde, Eisenoxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure und organischer Substanz.

Um zu entscheiden, ob das Wasser den Schwefelwasserstoff ganz im freien Zustande oder theilweise auch chemisch

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberd verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist und deshalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezählt werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constant Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe in der Brunnenstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luft in Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und mehr schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von $+ 8,5^{\circ}$ R. = $+ 10,6^{\circ}$ C.

Das spec. Gew. desselben wurde bei $+ 15^{\circ}$ R. = $+ 5,9^{\circ}$ C. gefunden.

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen gebrachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewahrung noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich an der Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lakmustinctur wurde davon blau gefärbt, was zeigt, dass das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser sofort eine braune Färbung, dann Trübung und endlich einen schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und auf Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber löslichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung eine weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Schütteln einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure unlösliche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem Wasser eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindende Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der Wand des verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von saurem Kalke ab.

Ammoniak bewirkte eine weisse Trübung und hierauf einen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salak wieder auflöste (*Magnesia*).

Oxalsäures Ammoniak gab eine starke weisse Trübung und Niederschlag von oxalsaurem Kalk. In dem mit Salmiak gemischten und von diesem Niederschlag abfiltrirten Wasser wurde dann auf Zusatz von *phosphorsaurem Natron* und *Ammoniak* noch eine weisse Trübung und später ein krystallischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorgebracht.

Beim Verdampfen des Wassers schied sich zuerst kohlenaurer Kalk und etwas kohlen saure *Magnesia* aus. Der nach vollkommenem Verdampfen zurückgebliebene Rückstand war fast ganz weiss und schwärzte sich auch bei stärkerem Erhitzen kaum, woraus hervorgeht, dass das Wasser beinahe frei von organischen Stoffen ist.

100 C.C. Wasser hinterliessen im Mittel von zwei sehr genau übereinstimmenden Versuchen 0,1845 Grm. bei 180° C. scharf ausgetrockneten Rückstand. In einem Liter Wasser sind demnach 1,845 Grm. fixer Stoffe nach directer Bestimmung enthalten. Also sind in einem Pfunde zu 16 Unzen (= 7680 Gran) 14,15 Grane fixer Bestandtheile, direct bestimmt, aufgelöst.

Nach schwachem Glühen betrug der Verdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser 0,1725 Grm.

Aus obigen Versuchen und aus der näheren qualitativen Analyse des Verdampfungsrückstands geht hervor, dass in diesem Wasser folgende Stoffe enthalten sind :

1) Von gasförmigen Stoffen :

Schwefelwasserstoff und *Kohlensäure*.

2) Von fixen Stoffen :

Kali, *Natron*, *Ammoniak*, Kalk und *Magnesia*, gebunden an Chlor (sehr wenig), *Schwefelsäure* und *Kohlensäure*; ferner *Kieselsäure* und Spuren von *Lithion*, *Thonerde*, *Eisenoxyd*, *Salpetersäure*, *Phosphorsäure* und *organischer Substanz*.

Um zu entscheiden, ob das Wasser den Schwefelwasserstoff ganz im freien Zustande oder theilweise auch chemisch

gebunden (als Sulfhydrat) *enthalte*, wurde durch eine gewisse Menge des Wassers *bei* Abschluss von Luft so lange gereinigtes Wasserstoffgas *geleitet*, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwich. *Das* so behandelte Wasser zeigte sich vollkommen frei von *gebundenem* Schwefelwasserstoff und ebenfalls frei von einem unterschwefligsauren Salz, denn die hierauf durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte schwache Trübung war weiss und in Ammoniak vollkommen löslich. Uebrigens wurde die Abwesenheit eines Sulfhydrats in diesem Wasser auch dadurch bewiesen, dass eine Lösung von Nitroprussidnatrium weder sogleich, noch einiger Zeit eine blaue oder purpurrothe Färbung hervorbrachte.

Es musste also das im Wasser zuerst gebildete Schwefelcalcium durch die vorhandene freie Kohlensäure vollkommen umgewandelt worden sein in freien Schwefelwasserstoff in kohlensauren Kalk. Das Schwefelcalcium seinerseits steht hier offenbar durch die reducirende Wirkung in Abwesenheit begriffener organischer Stoffe auf den Gyps (schwefelsauren Kalk), von welchem oberhalb der Schwefelquelle Lager vorkommt.

Die Menge der im Wasser aufgelösten freien und nannten halbgebundenen Kohlensäure wurde nach v. Pechkofer's genauer Methode bestimmt. In 100 C.C. Wasser fand man 0,01850 Grm. und bei einem zweiten Versuch 0,1855 Grm. solcher Kohlensäure. Mithin enthält ein Liter 18,525 Grm. freier und halbgebundener Kohlensäure nach dem Volumen, auf die Temperatur der Quelle bei 97,62 C.C. beträgt.

Die quantitative Bestimmung der übrigen in Wasser vorhandenen Bestandtheile des Wassers wurde ebenfalls mittelst als genau bewährter Methoden vorgenommen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die in Wasser vorhandenen Bestandtheile und deren Mengen in Grammen auf ein Liter (= 1000 C.C.) und dann auf ein Pfund zu 16 Unzen (= 7680 Gran) berechnet.

Es sind enthalten :

1. Gasförmige Bestandtheile:

	In 1 Liter *)	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelwasserstoff	0,02525 Grm.	0,19365 Gran
	= 17,22 C.C.	= 0,551 C. Z.
Freie und halbgebundene Koh- lensäure	0,18525 Grm.	1,42073 Gran
	= 97,62 C.C.	= 3,12 C. Z. **)

3. Fixe Bestandtheile:

a) In wägbarer Menge:

Chlornatrium	0,00132 Grm.	0,01012 Gran
Schwefelsaures Natron . . .	0,02240 "	0,17179 "
Schwefelsaures Kali . . .	0,01076 "	0,08252 "
Schwefelsaures Ammoniak . .	0,00371 "	0,02845 "
Schwefelsaure Magnesia . . .	0,22698 "	1,74077 "
Schwefelsaurer Kalk	1,28216 "	9,83322 "
Kohlensaurer Kalk	0,22675 "	1,73901 "
Kohlensaure Magnesia	0,01195 "	0,09165 "
Kieselsäure	0,00344 "	0,02638 "
Summe der Menge der wägbaren fixen Bestandtheile	1,78947 Grm.	13,72391 Gran

b) In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge:

Lithion,
Thonerde,
Eisenoxyd,
Salpetersäure,
Phosphorsäure,
Organische Substanz.

Dieser Zusammensetzung nach muss das Mineralwasser zu Oberdorf zu den stärkeren erdig-salinischen Schwefelwässern mit vorherrschendem Gehalt an Kalk- und Magnesia-Salzen gezählt werden.

*) Bei der geringen Differenz zwischen dem spec. Gew. des reinen Wassers und demjenigen des untersuchten Mineralwassers kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, die in 1 Liter (= 1000 C.C.) enthaltene Menge der einzelnen Bestandtheile auch für 1000 Grm. Wasser gelten lassen.

**) Die oben angegebenen Zahlen für das Volumen des Schwefelwasserstoff- und kohlensauren Gases sind berechnet für die Quellen-Temperatur (= 10,6° C.) und für 760 Mm. Barometerstand.

LL

Ueber eine neue Beobachtung der Bildung von Schwefelarsenik in der Leiche einer mit arseniger Säure Vergifteten.

Von

Prof. Dr. Buchner.

(A. d. Sitzungsber. d. kön. bayr. Akad. d. Wissensch. in München)

In der Sitzung vom 9. November v. Js. habe ich Classe einige Beobachtungen über die Umwandlung arsenigen Säure in gelbes Schwefelarsenik in faulen Eingeweiden mitgetheilt*). Gegenwärtig erlaube ich derselben einen weiteren Fall einer derartigen Bildung Schwefelarsenik zur Kenntniss zu bringen, welchen ich vor wenigen Wochen durch die chemische Untersuchung Eingeweide einer wieder ausgegrabenen weiblichen Leiche kennen lernte. Diese neue Beobachtung überzeugete dass eine solche Bildung schon innerhalb der ersten Wochen der Zersetzung der Leiche, also während des höchsten nissgrades stattfinden könne und dass es namentlich der Theil der arsenigen Säure, welcher im festen feinkörnigen Zustande auf der Schleimhaut des Magens und Darms hängen bleibt, ist, der die Umwandlung in gelbes Schwefelarsenik in auffallender Weise zeigen kann.

Die mit einem um ungefähr 20 Jahre jüngeren Mann in zweiter unfriedlicher Ehe lebende und circa 70 Jahre kränkliche Häuslersfrau A. W. starb nach mehrmonatlicher Krankheit und wiederholtem heftigen Erbrechen am 23. des vorigen Jahres und wurde zwei Tage darauf standesgemäß beerdigt. Aber nach einigen Wochen ging das Gerücht von einer Vergiftung der A. W. so laut, dass sich das Publicum veranlasst sah, eine Untersuchung der Sache einzuleiten. Die Exhumation und Obduction der Leiche fand am 17. October v. Js., mithin in der achten Woche nach der Beerdigung. Der Sarg war im Allgemeinen unversehrt.

*) S. Sitzungsber. 1867, 2, Heft 3, p. 395.

e darin liegende Leiche schon so verändert, dass der an-
 sende Bruder der Verstorbenen diese nicht mehr erkannte.
 waren sowohl die Kleidungsstücke als auch das braune
 mierige Gesicht, die Hände und andere Theile der Leiche
 eils mit weissem, theils mit gelbem und grauem Schimmel
 deckt. Die Augen waren nicht mehr zu erkennen, die obere
 läche des Körpers erschien mit Ausnahme des Gesichts
 ocken, aber die untere Seite war ganz nass von einer sehr
 ankenden graubraunen schmierigen Flüssigkeit.

Die Gedärme waren auf der Oberfläche etwas gelb ge-
 rbt; den Magen fand man an der rechten Seite durch eine
 mit einigen Quersprüngen versehene glänzende trockene feine
 Masse von intensiv-gelber Farbe an den Querdarm angelöthet.
 Der ungefähr zwei Unzen betragende dünnbreiige Magen-
 inhalt hatte eine auffallende intensive gelbbraune Farbe, ge-
 rade so als wenn er viel Gallenpigment enthielte. Auf seiner
 rothgelben und gegen den Pförtner zu an der grossen Krüm-
 mung etwas blauröthen Schleimhaut befanden sich mehrere
 lebhaft gelbe Kreise, deren Anblick mich sogleich auf den
 Gedanken brachte, dass sich hier Schwefelarsenik gebildet
 und niedergeschlagen haben könnte. Einer davon hatte un-
 gefähr die Grösse eines Halbguldenstücks, daneben befand
 sich ein zweiter, der nicht ganz den Umfang eines Silber-
 kreuzers hatte. Dann lagen gegen den Pförtner zu noch drei
 solche Ringe, gulden-, sechser- und erbsengross. Dieselben
 gelben ringförmigen Conturen wurden bei der Section auf der
 Aussenseite des Magens an seiner Hinterwand bemerkt; der
 die Obduction vollziehende königliche Bezirksarzt glaubte,
 dass sie von *Gallendurchtränkung* herrühren, jetzt aber wissen
 wir, dass sie von Schwefelarsenik gebildet worden sind.

Im Zwölffingerdarm wurden nur einige Tropfen einer
 dicklichen gelbbraunen Flüssigkeit angetroffen; seine stark
 geröthete Schleimhaut zeigte eine gelbe Beimischung (von
 Schwefelarsenik). Der Dünndarm enthielt ungefähr 2 Unzen
 einer dicklichen röthlich-grauen Masse; auf seiner Schleim-
 haut war nichts Besonderes zu bemerken. Der Dickdarm war
 bei Inhalt und seine Schleimhaut geröthet.

Was die chemische Untersuchung des Magens und Darm-

kanals und deren Inhalt aus der Leiche der A. W. betrifft, so überzeugte ich mich bald, dass hier eine verhältnissmässig grosse Menge Arseniks und zwar als arsenige Säure zugegen sei. Der Umstand, dass bei der Destillation genannter Objecte mit Salzsäure*) die grösste Menge des Arseniks nicht als Chlorarsenik verflüchtigt wurde, sondern im Rückstande blieb, worin er, nachdem die Masse unter fortgesetztem Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali weiter zersetzt worden war, auf die bekannte Weise durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff etc. aufgefunden wurde, belehrte mich, dass hier ausser der arsenigen Säure noch eine andere Arsenverbindung und zwar in Betracht der intensiv-gelben Färbung der genannten Untersuchungsobjecte höchst wahrscheinlich Schwefelarsenik vorhanden sei. In der That konnte ich diese Verbindung aus dem schleimigen Mageninhalt durch Verdünnen mit wässrigem Weingeist und öfteres Abschlänmen als zartes gelbes Pulver in hinreichender Menge isoliren, um deren Natur sicher zu erkennen; auch war es, indem ich Stücke von den am meisten gelb gefärbten Stellen der Magen-Schleimhaut in Ammoniak legte, möglich, das Schwefelarsenik daraus auszuziehen und dieses durch Verdunstung des Ammoniaks für sich zu erhalten.

Dass A. W. kein Schwefelarsenik, sondern arsenige Säure bekommen und dass sich jenes aus dieser erst in den Eingeweiden während der Fäulniss gebildet habe, ergibt sich, abgesehen davon, dass nicht nur im Magen und Darmkanal, sondern auch in der Leber und Milz verhältnissmässig viel arsenige Säure vorhanden war, schon aus der zarten Beschaffenheit des im Magen aufgefundenen Schwefelarseniks und der Art seiner Ablagerung auf der Schleimhaut. Die Bildung des Schwefelarseniks ging da offenbar von den Stellen aus, an welchen Körnchen der arsenigen Säure so fest anhängten, dass sie trotz des wiederholten heftigen Erbrechens nicht mehr entfernt werden konnten. Indem sie durch das

*) Auch bei dieser Destillation wurde das Wasser, in welches die salzsauren Dämpfe geleitet wurden, aus dem in meiner ersten Mittheilung angegebenen Grunde durch Spuren gebildeten Schwefel-Arseniks gelb getrübt.

der Fäulniss gebildete Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt und zugleich aufgelöst wurden, konnte das so gedete Schwefelarsenik durch Infiltration der Auflösung zum Theil auch in und durch das Gewebe des Magens dringen, welchem es dann bei der darauf folgenden Zersetzung und Oxydation des Auflösungsmittels als gelbes zartes Pulver abdergeschlagen wurde.

LII.

Einwirkung des alkalischen übermangansäuren Kalis auf stickstoffhaltige organische Substanzen.

In Folge der früheren Beobachtungen (dies. Journ. **102**, 34) haben Wanklyn und Chapman sich gedrungen gesehen, experimentell an einer Zahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen festzustellen, welcher Betrag ihres Stickstoffgehalts in der Gestalt von Ammoniak bei der Behandlung mit alkalischem Chamäleon austritt (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 161, Mai 1868).

Es hat sich dabei herausgestellt, dass ein Theil der untersuchten Verbindungen ihren ganzen Stickstoffgehalt (I), ein anderer Theil derselben nur einen Bruchtheil davon (II) und wieder andere gar nichts (III) in Form von Ammoniak verloren.

Zu (I) gehörten Asparagin, Piperin, Biamylaminchlorid, Amylamin, Diphenyltartramid, Piperidin, Hippursäure und Nareotin.

Zu (II) gehörten Morphin, Codein, Papaverin, Strychnin, Methylstrychninjodür, Brucin, die Sulfate des Chinins und Cinchonins, Naphtalidin, Nicotin, Toluidin und essigsaures Rosanilin. Alle diese lieferten die Hälfte ihres Stickstoffs als Ammoniak.

Das Kreatin gab $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffs als Ammoniak und das Thein $\frac{1}{4}$ desselben, Harnsäure etwa 7 p.C., Gelatine 12,7 p.C., Casein 7,6 p.C. und trocknes Eiweiss 10 p.C. Ammoniak.

Zu (III) gehörten Harnstoff, Kaliumeisencyanür und die Nitroverbindungen, namentlich die Pikrinsäure; deren ganzer

370 Einwirk. des alkal. übermangans. Kalis auf stickstoff. organ. Subst.

Stickstoffgehalt wurde in Salpetersäure verwandelt und man konnte ihn nachher durch Behandlung mit Aluminium als Ammoniak gewinnen.

Um alle Fehlerquellen bei diesen Versuchen, die mit so geringen Mengen Substanz (1 bis höchstens 20 Mgrm.) ausgeführt wurden, fern zu halten, musste natürlich vor Allem die grösste Vorsicht genommen werden, Ammoniak aus dem destillirten Wasser als Verunreinigung auszuschliessen. Es wurde deshalb das zu verwendende Wasser (500 C.C.) mit 50 C.C. Kalilösung (= 10 Grm. KH) destillirt und wenn das Uebergangene nicht mehr auf Ammoniak reagirte, 0,1 bis 0,5 Grm. Permanganat, eine frisch geglühte irdene Tabackspfeife (um das Stossen zu verhüten) und schliesslich von der Lösung der zu analysirenden Substanz eine Anzahl C.C. hinzugesetzt. Letztere befand sich zu 100 Mgrm. in 100 C.C. Wasser gelöst, konnte also durch weitere Verdünnung so theilt werden, dass man noch $\frac{1}{1000}$ Mgrm. sicher dispensiren mochte.

Die Ermittlung des überdestillirten Ammoniaks wurde wie schon früher angegeben, mit Nessler's Reagens ausgeführt, welchem, wenn die überaus geringe Menge Ammoniak es erforderte, zur grösseren Empfindlichkeit eine Spur Quecksilberchlorid zugefügt wurde. Keine Base ausser Ammoniak giebt damit die eigenthümlich braune Färbung und wenn sich einigermaassen darauf eingetübt hat, so kann man in 100 C.C. Flüssigkeit $\frac{5}{1000}$ Mgrm. abschätzen, ja selbst den Unterschied zwischen $\frac{19}{100}$ und $\frac{20}{100}$ Mgrm. können die Meisten feststellen. Nimmt man weniger als 100 C.C. Wasser so kann man auch $\frac{1}{1000}$ Mgrm. schätzen. Die normale Nessler'sche Lösung der Vff. war so, dass 1 C.C. $\frac{1}{100}$ Mgrm. Ammoniak enthielt.

Amylamin, Diamylamin und Piperidin geben in sehr verdünnter Lösung mit Nessler's Reagens weisse Trübung oder Niederschlag, Naphtalidin, Toluidin und Nicotin zwar nicht, aber sie scheinen auf den Farbenton einigen Einfluss zu haben und die Schärfe der Beobachtung zu beeinträchtigen.

Fasst man unter den zu (III) gehörigen Substanzen Harnstoff ins Auge, so scheint es aus seiner Formel hervorzugehen, dass er sich zu Ammoniak verhalten könnte.

zugehen, wie schon früher von den Vff. erörtert worden, warum sein Stickstoffgehalt nicht als Ammoniak austritt. Betrachtet man nun das Kreatin als eine Combination von Harnstoff und Sarkosin, so wird es einleuchtend, warum ein Theil Stickstoff des Kreatins nicht als Ammoniak austritt. Vielleicht enthält auch die Harnsäure einen kleinen Theil ihres Stickstoffs in harnstoffiger Gestalt und möglicher Weise trifft diess auch beim Albumin zu.

Da nun Amylamin, Diamylamin etc., die ihren Stickstoff ganz als Ammoniak abgeben, sich von Sumpfgas-Homologen ableiten lassen, Toluidin, Naphtalidin etc. aber von niedrigeren Kohlenwasserstoffen, so ziehen die Vff. den Schluss, dass die von einem sogenannten gesättigten Kohlenwasserstoff abgeleiteten Verbindungen ihren Stickstoff leicht in Ammoniak überführen lassen, die dagegen von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff abgeleiteten mehr oder weniger schwierig. Ein Beleg dafür ist Narcotin, welches zwar seinen ganzen Stickstoff als Ammoniak abgiebt, aber nur sehr schwer und nur zuerst Methylamin entsteht. Ebenso enthält das Strychnin die Hälfte Stickstoff im Strychnin wahrscheinlich ein flüchtiges Alkaloid aus.

LIII.

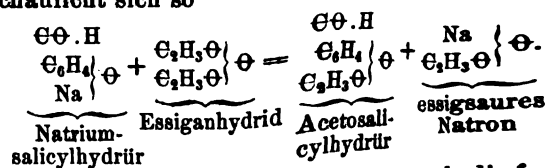
Cumarin und dessen Homologe.

Acetosalicylhydrür.

Die Zerlegung des Cumarins durch Kalihydrat in Salicylsäure, welche augenscheinlich eine nahe Beziehung des Cumarins zu den Salicylverbindungen anzeigt, hat W. Perkins zu Versuchen über die künstliche Synthese des Cumarins veranlasst (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 53. Febr. 1858).

Da er das Acetosalicylol Cahours', einen dem Cumarin isomeren Stoff, weder nach Cahours' Vorschriften, noch durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Salicylhydrür zu erhalten vermochte, versuchte er es mit dem Natriumsalicyl-

hydrür und wasserfreier **Essigsäure** und auf diese Art erh
er in der That einen mit dem Cumarin völlig identisc
Körper. Die Mischung beider Substanzen war von bedeut
der Wärmeentwicklung begleitet und als man nach eini
Kochen die Flüssigkeit in Wasser goss, sank ein Oel
Boden und essigsaures Natron löste sich auf. Diese Reac
veranschaulicht sich so



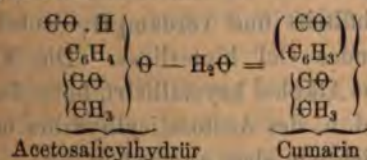
Das Oel wurde für sich destillirt und lieferte
etwas Essiganhydrid, dann Salicylhydrür und zuletzt
290° eine krystallinisch erstarrende Substanz, das gewöhnliche
Cumarin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$. Bei Vergleichung der Eigenschaften
letzteren mit dem aus Tonkabohnen dargestellten ergab
dass die Lehrbücher gewisse Charaktere des letzteren
richtig angeben, dass aber alle Eigenschaften mit den
künstlich dargestellten übereinstimmen. Der Schmelzpunkt
beider liegt bei 67 bis 67,5° C., der Siedepunkt bei 290
291° C. Es löst sich nicht leicht in kalter starker Kalilauge,
sondern langsam. Auch der Schmelzpunkt der Cumarin
ist nicht richtig angegeben, er liegt nicht bei 190°, sondern
bei 207—208° C.

Auf analoge Weise wie das Cumarin gewann man
noch zwei Homologe desselben, indem man nämlich das
hydrürnatrium mit Buttersäure- und mit Valeriansäure-
hydrid behandelte.

Das Buttersäure-Cumarin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, schmilzt bei
71° C. und erstarrt zu schönen Krystallen, es destillirt bei
296—297° C. unter geringer Zersetzung, löst sich nur wenig
in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.
Geruch ist nach Cumarin und frischem Honig. Mit Kalilauge
bildet es eine Verbindung, die durch Kochen in Wasser
stallisirbare Säure übergeht, wahrscheinlich die Buttersäure
säure homologe. Mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt es in
Salicylsäure, Phenylhydrat und augenscheinlich Benzol.

Das *Valeriansäure-Cumarin*, $C_{12}H_{12}O_2$, kann nur vermittelt einer umständlichen Reinigung krystallisirt erhalten werden, sonst bildet es ein Oel. Es schmilzt bei $54^{\circ}C.$, siedet bei 301° und destillirt nicht ganz unzersetzt, löst sich nur wenig in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, aus dem es in grossen Krystallen anschießt und sehr leicht in Aether. In Kalilauge verbindet es sich nur schwierig, mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt es sich analog wie das vorige.

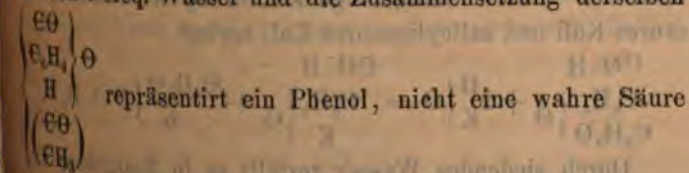
Fragt man nun nach der rationellen Formel des Cumarins auf Grund vorstehender Thatsachen, so springt es in die Augen, dass seine Bildung aus dem Acetosalicylhydrür durch Austritt von Wasser erfolgt. Eine andere Frage aber ist, welche einzelnen Theile des letzteren Wasserstoff und Sauerstoff hergeben. Wenn man die obige Formel desselben als richtig ansieht, so ist es nicht wahrscheinlich, dass das Acetylradical daran Theil nimmt, sondern wahrscheinlich findet die Umwandlung so statt:



d. h. das Cumarin ist eine Combination von Acetyl mit einem Radical C_6H_4O , welches der Vf. *Diptyl* nennt.

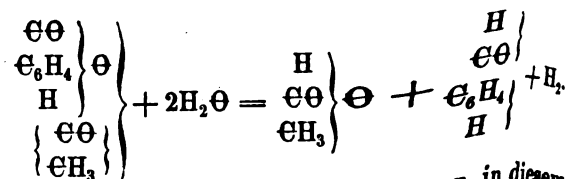
Unter dieser Annahme erklären sich dann die Verwandlungen des Cumarins in folgender Art:

Die Bildung der Cumarsäure geschieht durch Assimilation von 1 Aeq. Wasser und die Zusammensetzung derselben



So wie das Salicyl gleichzeitig ein Phenol und ein Säureradical ist, so ist die Cumarsäure ein gemischtes Säureradical: Acetylsalicyl.

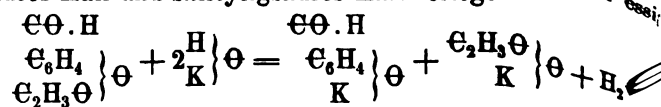
Der Uebergang der Cumarsäure in Essigsäure und Salicylsäure beruht einfach auf der Hydratirung der beiden Radicale



Der Vf. ist mit neuen Untersuchungen in diesem Gebiete beschäftigt, denn wenn die Homologen der Salicylsäure auf ähnliche Weise Verbindungen zweier Radicale, wie im Cumarin, geben, so ist die Anzahl solcher Cumarine voraussichtlich gross.

Die oben beschriebene Darstellung des Cumarins setzt die Existenz des Acetosalicylhydräts voraus, dessen Reindarstellung und Eigenschaften der Vf. in einem besonderen Artikel mittheilt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 181). Er bereitet es durch Zusammengiessen von Essigsäureanhydrid mit dem in Aether suspendirten wasserfreien salicylgsauren Natron. Nach 24 Stunden wurde die ätherische Lösung vom essigsäuren Natron abfiltrirt und verdampft, wobei sie ein mählich erstarrendes Oel hinterliess. Die Krystallmasse abgepresst und aus Alkohol krystallisirt, hatte die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, d. h. des Acetosalicylhydräts und ihre Stellung erklärt sich wie oben angegeben.

Das Acetosalicylhydrät schmilzt bei 37°C. , siedet etwa 253°C. und destillirt fast unzersetzt. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, woraus es in seidenglänzenden Nadeln anschiesst. Die Lösungen färben Eisenchlorid nicht purpur. Es ist ein Aldehyd und verbindet sich mit Alkalibisulfiten. Durch weingeistige Kalilösung wird es in essigsäures Kali und salicylgsaures Kali zerlegt.



Durch siedendes Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salicylhydrät.

Da nach einer oben aufgestellten Gleichung das Acetosalicylhydrät durch Abgabe von Wasser in Cumarin übergeht, da aber das Acetosalicylhydrät, für sich erhitzt, Wasser abgibt, so musste in den früheren Versuchen das

wässernde Kraft einer der gleichzeitig vorhandenen Substanzen (Essigsäureanhydrid oder essigsaurem Natron) zugeschrieben werden. Am einfachsten schien es, diese im Essigsäureanhydrid zu suchen. Der Vf. erhitzte also, um der Sache auf den Grund zu kommen, das Acetosalicylhydrür mit wasserfreier Essigsäure auf 150°C . und erhielt in der That dabei einen krystallisirten Körper. Dieser bestand aber nicht aus Cumarin, sondern aus einer Verbindung des Anhydrids mit dem Acetosalicylhydrür: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Sie schmolz bei $100\text{--}101^{\circ}\text{C}$., zersetzte sich beim Destilliren, löste sich leicht in heissem Weingeist, auch in Aether, Kohlen-tetrachlorid und Benzol.

Es konnte demnach das Cumarin nur durch die Mitwirkung beider Nebenproducte entstehen. Um diess zu erhärten, wurde Acetosalicylhydrür mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron zugleich einige Minuten gekocht, dann mit Wasser behandelt und der Rückstand destillirt. Zuerst ging etwas Essigsäure über, dann bei 290° fast reines Cumarin in reichlicher Menge.

Diese auffallende Wirkung kommt also auf Rechnung einer Natronverbindung, welche der Vf. darstellte, indem er in siedender wasserfreier Essigsäure essigsaures Natron löste. Sie krystallisirt in deliquescirenden Nadeln, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, gleicht also der von Gerhardt zuerst dargestellten analogen Kaliverbindung. Warum aber diese Verbindung viel stärker entwässernd wirkt als das Essigsäureanhydrid, ist schwer einzusehen. [Vielleicht weil sie, ehe sie sich zersetzt, eine so hohe Temperatur verträgt, dass dabei die entwässernde Kraft der $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ erst zur Geltung kommt. D. Red.]

LIV.

Zwei Benzyl-Salicyl-Abkömmlinge:

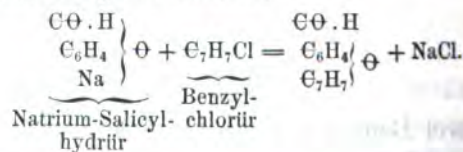
Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure.

Ein Blick auf die Formeln des Benzöins und des Salicylhydrürs, sowie der Benzilsäure und Salicylsäure lehrt, dass

sich je beide durch eine Differenz von C_7H_6 von einander unterscheiden und W. H. Perkin versuchte darauf hin Benzoïn und die Benzylsäure oder wenigstens Isomere derselben durch Synthese zu gewinnen (Journ. Chem. Soc., 6, 122. April 1868), in ähnlicher Art, wie schon Zinin W. serstoff im Benzoïn durch Säureradicale ersetzt hatte.

Der Vf. behandelte Natrium-Salicylhydrür und Chl. benzyl (gleiche Aequiv.) in Alkohol bei $120-140^\circ C$, filtrirte vom entstandenen Chlornatrium ab, entfernte den Alkohol und erhielt ein dickes Oel, welches erst jenseits $320^\circ C$. überdestillirte. Das Destillat wurde mit Kalilauge gewaschen und dann mit starker Lösung von Natronbisulfit einige Tage geschüttelt. Die dabei gebildeten Krystalle löste man ab, presst in kaltem Wasser, schüttelte mit Aether, setzte kohlensaures Natron zu der klaren wässerigen Flüssigkeit, schüttelte mit neuem Aether, welcher nachher beim Abdunsten die neue Verbindung als farbloses dickes Oel hinterliess. Dieses erstarrte allmählich zu Krystallen und diese reinigte man durch Krystallisiren aus Weingeist. Sie schmolzen bei $46^\circ C$., lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ebenso in alkoholischer Kalilauge, riechen sehr gewürzhaft (wie Gewürz-Nelken), erhitzt ergiebt sie erstickenden reizenden Dampf, sie lösen sich leicht in Aether, Kohlentetrachlorid, Benzol und siedendem Alkohol aus welchem sie in durchsichtig glänzend, platten, schneeförmigen Prismen anschliessen. In Wasser lösen sie sich beim Kochen zu höchst geringem Betrag.

Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}$, sind also Benzylsalicylhydrür und ihre Entstehung entspricht der Voraussetzung des Versuchs

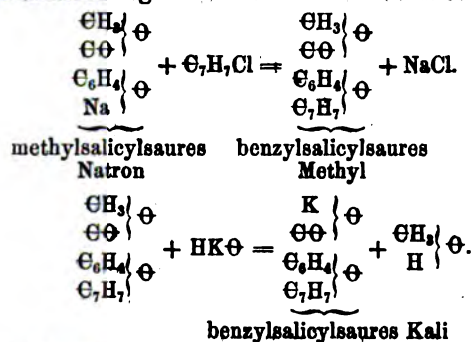


Das Benzylsalicylhydrür ist isomer, aber nicht identisch mit dem Benzoïn, wie das abweichende Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge und im Schmelz-

beweisen. Es verhält sich wie ein Aldehyd, aber seine Verbindung mit Alkalibisulfiten geht mit der reinen Substanz schwieriger als mit der unreinen von statten. Von Brom und Salpetersäure wird es heftig angegriffen.

Wenn methylsalicylsaures Natron mit Chlorbenzyl in Alkohol einige Stunden bis 100° C. erhitzt wird, findet völlige Zersetzung statt und man erhält auf ähnliche Art wie im vorigen Versuch ein dickes Oel, welches eine Verbindung von Methyl-Benzyl und Salicylsäure ist. Wenn dieses Oel mit weingeistiger Kalilauge gekocht wird, bildet sich nach Entfernung des Weingeists ein teigiges oben aufschwimmendes Kalisalz, welches durch Salzsäure zerlegt die *Benzylsalicylsäure* als Oel abscheiden lässt und dieses erstarrt allmählich. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure kleine Tafeln, die bei 75° C. schmelzen, sehr leicht in siedendem, leicht in kaltem Alkohol und in Kohlentetrachlorid, kaum in Wasser sich lösen.

Die Zusammensetzung der Benzylsalicylsäure ist $C_{14}H_{12}O_3$ und ihre Entstehung ist demnach so zu veranschaulichen



Die Benzylsalicylsäure ist mit der Benzilsäure isomer, unterscheidet sich aber von dieser durch die Abwesenheit der gefärbten Reactionen.

Von den Salzen der Säure hat der Vf. folgende untersucht:

Das *Ammoniak*salz ist zwar in Lösung beständig, aber beim Verdampfen sondert sich die freie Säure aus.

Das *Silber*salz, $C_{14}H_{11}AgO_3$, fällt als ein weisser nur spärlich löslicher Niederschlag, der leicht etwas freie Benzylsalicylsäure mit niederreisst. Er schmilzt in Wasser.

Das Bleisalz fällt als weisser käseartiger Niederschlag.
 Das Quecksilbersalz als weisser und das Kupfersalz als
 apfelgrüner Niederschlag.

LV.

Zersetzungsproduct des Chloranils.

Darüber theilt Stenhouse das Resultat seiner neueren
 Versuche mit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 141. April 1868).

Was zunächst die Darstellung dieses Körpers anlangt,
 so ist die von A. W. Hofmann eingeführte billigste und
 bequemste Methode der Behandlung des Phenylalkohols mit chlo-
 saurem Kali und Salzsäure wenig ausgiebig und liefert
 Präparat, welches bis zu 50 p.C. beigemengtes Trichlorchinon
 enthält. Man kann nun zwar letzteres durch heissen Weingeist
 successiv ausziehen, verliert aber dabei an Chloranil.
 Nach vielen Versuchen einer besseren Darstellungsweise
 der Vf. dahin gekommen, zunächst Hofmann's Methode beizubehalten,
 indem 3 Th. chloresaurer Kali in 70 Th. kochendem Wasser gelöst
 mit 1 Th. Phenol und nachher mit 14 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew.
 in einer geräumigen Schale ihrer heftigen Einwirkung überlassen
 werden, sodann das Product derselben, welches aus einem rothen Oel,
 Chloranil und Trichlorchinon besteht, der Einwirkung des Chlors
 Jods zu unterwerfen. Dadurch erzielte der Vf. eine grössere Ausbeute,
 weil das rothe Oel und Trichlorchinon durch Chlorjod in Chloranil
 übergehen. Die Behandlung geschah in einer Flasche, die mit einem
 Zuleitungsrohr für Chlor und einem Verdichtungsrohr versehen in
 einem Wasserbade stand. Die Mengenverhältnisse waren: gleiche
 Theile Wasser und rohes Chloranil und $\frac{1}{2}$ Th. Jod; Dauer der
 Chloreinleitens etwa 12 Stunden.

Das so gewonnene Chloranil, dessen Ausbeute 1/3 des angewandten
 Phenols beträgt, ist noch nicht ganz weiss, sondern bräunlich gelb
 und wird nach vorgängiger Behandlung mit wenig Weingeist,
 zuletzt aus 20 Th. heissen (durch Schwefelsäure gereinigtes)
 umkrystallisirt.

ann die Zusammensetzung wie die Theorie sie verlangt, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$, ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Kohlentetrachlorid, Petroleum oder siedendem Feingeist, am reichlichsten in Benzol.

Die Bereitung aus Pikrinsäure auf ähnliche Art giebt nur 12 p.C. der theoretischen Menge Chloranil und ist daher nicht vorthellhaft.

Chlorhydranil, welches Städeler mittelst schwefliger Säure aus Chloranil darstellte, hat der Vf. ebenfalls auf bessere Weise bereiten gelernt, indem er nämlich Chloranil mit mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{10}$ seines Gewichts gewöhnlichen Phosphors kurze Zeit digerirte und das Product aus kochendem Alkohol (5 Th.) umkrystallisirte.

Das so gewonnene Chlorhydranil war ganz farblos und verlor die kleine Quantität beigemengten Phosphor an der Luft, worauf es durch Wasser rein gewaschen wurde. Es bestand aus $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}_2$, löste sich fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Kohlentetrachlorid, aber sehr leicht in Aether. Von Natroncarbonat wird es mit schön grüner Farbe gelöst, bald aber tritt Braunfärbung und Abscheidung grüner Nadeln ein. Durch starke Salpetersäure wird es in Chloranil zurück verwandelt.

Obwohl Städeler meint, dass Chlorhydranil das einzige Product von der Einwirkung schwefliger Säure auf Chloranil sei, so verhält sich diess doch nicht so. Vielmehr verwandeln sich gegen 30 p.C. des Chloranils in andere Verbindungen, die mit der Schwefelsäure und Salzsäure in Lösung bleiben. Wenn durch Bleiweiss die erstere Säure entfernt und das Filtrat vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreit ist, erhält man beim Erhitzen des verdampften Rückstands bis 130°C . schöne glänzende Krystalle von *Trichlorhydrochinon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$, die sich nur wenig in heissem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlentetrachlorid, aber sehr leicht in Aether lösen.

Ausser diesem Product hatte sich noch eine anscheinend copolirte Säure gebildet, die im Rückstand blieb, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich löste und aus letzterem krystallisirte, aber in nicht genügend reinem Zustand erhalten werden konnte.

Wenn Trichlorhydrochinon mit **starker Salpetersäure** handelt wird, bildet sich *Trichlorchinon* und diess scheint beste Methode seiner Reindarstellung zu sein, da es von Chloranil schwer zu reinigen ist. Da aber die Salpetersäure weiterhin auch das Trichlorchinon, wenn auch nur langsam angreift, so ist es noch besser das Trichlorhydrochinon heissem Wasser stark mit Schwefelsäure anzusäuern und eine Lösung von Kalibichromat hinzuzufügen, dann scheidet sich Trichlorchinon krystallisirt aus.

Erhitzt man Trichlorchinon mit Brom bis 120—130° so bildet sich *Trichlorbromchinon*, $C_6Cl_3BrO_2$, welches man in Wasser zu waschen und aus heissem Alkohol zu krystallisiren ist. Es bildet gelbe Tafeln.

Wird dieses mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt, so erhält man *Trichlorbromhydrochinon*, $C_6Cl_3H_2BrO$, welches sehr leicht in Weingeist sich löst und daraus in langen Prismen anschiesst. Durch Salpetersäure geht es in Trichlorbromchinon zurück.

Die Verarbeitung des Phenols in dieser Richtung würde sich also am besten so gestalten:

1) Das Rohproduct von der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird mit wenig Weingeist wiederholt ausgekocht. — Entfernung des rothen Oels.

2) Der Rückstand davon wird mit viel Weingeist gekocht, heiss filtrirt, das Filtrat erkalten gelassen. Am Filter bleibt fast reines Chloranil, im Filtrat scheidet sich rohes Trichlorchinon aus.

3) Das rothe Oel und das fast reine Chloranil werden durch Chlorjod in reines Chloranil übergeführt.

4) Das rohe Trichlorchinon wird in Trichlorhydrochinon durch Phosphor und Jodwasserstoff verwandelt, durch Sublimation gereinigt und wenn erforderlich durch Kalibichromat in reines Trichlorchinon zurückgeführt.

LVI.

Notizen.

1) Aethylen-Platinchlorür.

Die Zweifel über die wahre Zusammensetzung von Zeise's Elaylplatinchlorür hat Birnbaum sowohl durch Synthese der fraglichen Verbindung als auch durch Darstellung homologer Verbindungen beseitigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 67). Wenn auch schon Griess und Martius die Zeise'sche Formel wahrscheinlich gemacht hatten, so fehlte doch noch der endgültige Beweis.

Wenn die salzsaure Auflösung von Platinchlorür mit Elaylgas einige Zeit geschüttelt wird, namentlich wenn sich das Gas unter etwas höherem Druck befindet, so wird die anfangs weinrothe Flüssigkeit braunroth, trübe und setzt ein schwarzes Pulver (Platin nebst etwas kohlenstoffreicher Substanz) ab. Die abfiltrirte Lösung giebt bei Zusatz von festem Chlorkalium zuerst die bekannten Krystalle von Kaliumplatinchlorür, hierauf glänzende gelbe Krystalle mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung von Zeise's Kalium-Elaylplatinchlorür, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pt} = 197,4$).

Das Methylen scheint keine analoge Verbindung zu liefern, wenigstens erhielt der Vf. beim Kochen von Platinchlorid mit Methylalkohol nichts anderes als Platinchlorür, frei von organischer Substanz.

Das Propylen dagegen, welches ebenfalls unter höherem Druck mit Platinchlorür in Wechselwirkung gesetzt wurde, lieferte analoge Erscheinungen, wie Aethylengas, und bei Zusatz von Chlorkalium zur Lösung schliesslich gelbe tafelförmige Krystalle von *Kaliumpropylenplatinchlorür*, $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, die in Form und Verhalten durchaus der Aethylenverbindung gleichen.

Amylen scheint zwar direct sich mit Platinchlorür zu verbinden, aber nur zu einer sehr unbeständigen Substanz. Dagegen konnte man durch Kochen von Amylalkohol mit Platinchlorid die correspondirende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ in gelben Blättchen gewinnen; dieselben sind

ungemein leicht in Wasser löslich und zersetzen sich beim Kochen darin.

Wenn man sich die Entstehung jener Verbindung von Platinchlorid und dem betreffenden Alkohol etwa so anschaulicht: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{PtCl}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{HCl}$, dann muss bei der Reaction Aldehyd entstehen. Diess hat auch der Vf. namentlich bei dem Versuch mit Amylalkohol bestimmt nachgewiesen.

Das schwarze Pulver, welches während der Reaction niederfällt, ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt einer Aethylenverbindung und die darin enthaltene kohlenstoffreiche Materie mag aus dem Aethylen entstanden sein, welches Wasserstoff an Chlor des Platinchlorürs abgab.

Versucht man durch Einleiten von Aethylen in eine Lösung von Kaliumplatinchlorür die Zeise'sche Verbindung darzustellen, so gelingt diess durchaus nicht und der Grund dafür darin, dass die im Platinchlorür vorhandenen Chlor nicht völlig gesättigten Affinitäten des Platins nicht das Chlorkalium werden. [Wie aber, wenn sie zu Aethylen ihre Sättigung finden, entsteht die Verbindung Chlorkalium?]

2) Ueber die isomeren Valeriansäuren.

Den Widerspruch zwischen Frankland's und Pedler's Angaben über die optische Activität oder Inactivität der wöhnlichen Valeriansäure hat A. Pedler durch seine Versuche zu lösen unternommen (Journ. Chem. Soc. London, Febr. 1868).

Der Vf. bereitete nach Pasteur's Vorgang zu dem Fuselöl den amylschwefelsauren Baryt, krystallisierte mit Barythydrat alkalisch gehaltene Lösung nach und trennte durch zahlreiche Operationen das schwerer lösliche vom leichter löslichen Salz. Hierauf wurden aus den Barytsalzen mittelst Natroncarbonat die Natronsalze dargestellt, diesen durch kochende Schwefelsäure die beiden Auren abgetrennt und bereitet.

Das schwerer lösliche Barytsalz gab einen A

129° C. Siedepunkt, dem bekannten erstickenden Geruch und völliger Inactivität im polarisirten Licht.

Der aus dem leichter löslichen Barytsalz gewonnene Alkohol hatte 128° C. Siedepunkt, einen dem vorigen ähnlichen Geruch, aber mehr fruchtartig und lenkte im 500Mm.-Rohr die Polarisationssebene um 17° nach Links ab.

Beide Alkohole wurden durch Kalibichromat (2 Th. in heissem Wasser) und Schwefelsäure (3 Th.) oxydirt und diess geschah beim inactiven Alkohol ohne, beim activen mit Kohlensäureentwicklung. In beiden Fällen wurde das nebenher entstehende valeriansaure Amyloxyd wieder durch Natronhydrat zersetzt und der resultirende Alkohol von Neuem oxydirt.

Die erhaltenen Valeriansäuren, aus ihrem Natronsalz abdestillirt, hatten folgende Eigenschaften:

Die aus dem inactiven Alkohol dargestellte 175° C. Siedepunkt, den eigenthümlichen bekannten Geruch und völlige Inactivität.

Die aus dem activen Alkohol dargestellte 170° C. Siedepunkt, denselben Geruch wie die vorige, aber ein Drehungsvermögen von 43° rechts.

Die erstere hält der Vf. für identisch mit Frankland-Duppa's Isopropacetsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2 \\ \text{C}\text{O}\text{H}\text{O} \end{array} \right.$ wegen ihres gleichen Siedepunkts.

Wenn man den activen Alkohol mit Schwefelsäure und Kalibichromat in zugeschmolzenen Röhren bei 100° behandelt, giebt er viel Kohlensäure und Essigsäure, der inactive dagegen unter gleichen Bedingungen kaum eine Spur Kohlensäure und sonst nur Valeriansäure.

Es scheint daher Würtz seine inactive Valeriansäure aus einer Probe inactiven Amylalkohols bereitet zu haben, oder er hat gemischte Alkohole gehabt und bei der Digestion dieselben zu lange mit der chromsauren Mischung in Berührung gelassen, wodurch der ganze Gehalt an activen zerstört wurde.

3) Löslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäure

Die noch von einigen Lehrbüchern angegebene Löslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäure hat B. Jones (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 2 1868) durch wiederholte Versuche aufs Neue widerlegt. Das Xanthin löst sich in der That in verdünnter Salzsäure selbst bei Kälte leicht auf und giebt beim Verdampfen die sechsseitigen Krystalle von ihm früher beschriebenen Krystalle.

Auch in verdünnter Schwefelsäure löste sich das Xanthin leicht auf und gab mikroskopische Büschel von Krystallnadeln.

Da der Vf. mit einem ihm überlieferten Harnstein Versuche anstellte und er früher aus einem Urin eine saure Verbindung mit denselben Eigenschaften bekommen hatte, so versuchte er nun, wie er damals gethan (dies. Journ. 89, 189) das Xanthin des Harnsteins in gesundem Urin zu lösen und hoffte dieselbe krystallinische Ausscheidung zu bekommen. In der That löste sich das Xanthin in heissem Urin, aber beim Verdampfen zeigte sich kein krystallinischer Absatz. Überhaupt gelang es ihm nicht, künstlich die Xanthinkrystalle, wie man sie im natürlichen Urin antrifft, zu gewinnen.

Vielleicht hat man oft die Krystalle des Xanthins im Harn angetroffen und sie auf Grund blosser mikroskopischer Untersuchung für Harnsäure gehalten. Namentlich im Urin von Kindern das Xanthin nicht selten zu finden, schliesst der Vf. aus den drei Fällen von Lang Taylor (ein Knabe aus dem Punjab) und ihm selbst (dies. Journ. 89, 189).

LVII.

Über einige Bestandtheile der Blätter der Rosskastanie.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

d. 57. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
April 1868.)

Die mit kochendem Wasser behandelten, ausgepressten Blätter geben an siedenden Weingeist einige Bestandtheile von denen sich theils sehr wenig theils nichts in dem wässrigen Decocte derselben vorfindet.

Wird dieses weingeistige Decoct der Destillation unterworfen und diese so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr brennt, so scheidet sich nach vierundzwanzigstündigem Stehen an einem kühlen Orte am Boden des Gefässes eine dunkelgrüne Masse von salbenartiger Consistenz ab, von welcher die überstehende, rothbraune Flüssigkeit abgeseigt werden kann. Die grüne Masse enthält nur geringe Mengen von Fett, sie besteht hauptsächlich aus Chlorophyll grün gefärbt ist. Das Wachs, das von Chlorophyll grün gefärbt ist. Das Wachs, wenn man es gereinigt hat, vom Bienenwachs nicht zu unterscheiden. Mulder hat schon vor langer Zeit diese Erscheinung an dem Wachse von Blättern anderer Pflanzen beobachtet.

Die von dem Wachse und Chlorophyll abgeseigte Flüssigkeit wird filtrirt und der Destillation unterworfen bis aller Alkohol verjagt ist. Beim Erkalten setzt sich ein Bodensatz ab, welcher der Hauptmasse nach aus zwei Substanzen besteht, während Gerbsäure und andere Bestandtheile in der Lösung bleiben, die sich auch in dem wässrigen Decocte der Blätter finden, da eine vollkommene Erschöpfung derselben mit Wasser vor der Behandlung mit Weingeist nicht stattfand.

Um die beiden Substanzen von einander zu trennen, wurden sie mit einem Gemisch von Essigsäure und Wasser zum Sieden erhitzt und die Lösung heiss von dem Ungelösten durch ein Filter getrennt. Beim Erkalten schieden sich einige klebende Flocken ab, die entfernt wurden. Die klare Flüssigkeit liess

auf Zusatz von Wasser einen **zimmtbraunen Niederschlag** Menge fallen, der auf einem Filter **gesammelt** und mit Wasser gewaschen wurde. Mit Wasser **erhitzt** wird diese braune Substanz weich, vereinigt sich zu einem **schwarzbraunen Harzklumpen**, der erkaltet spröde ist und sich zu einem reifen Pulver zerreiben lässt. Zur weiteren Reinigung wurde diese Substanz in Weingeist gelöst und die concentrirte Lösung mit concentrirter Aetznatronlauge versetzt und geschüttelt. Die Natronverbindung des Harzes setzt sich an den Wänden des Gefässes als Ueberzug und in der Flüssigkeit in Form von Klumpen von brauner Farbe ab. Die gelbgefärbte Flüssigkeit kann davon abgossen werden. Die Natronverbindung löst sich leicht in Wasser auf. Aus der rothbraunen Lösung fällt Salzsäure das Harz in gelatinösen Flocken von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Man wäscht diese anfangs mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, zuletzt mit heissem Wasser aus, wobei die gelatinöse Beschaffenheit sich vermindert. Beim Erhitzen mit Wasser bemerkt man einen schwachen, süßlichen Geruch, der zugleich an den von Aesculus erinnert. Er rührt von Spuren eines flüchtigen Körpers her, der beim Behandeln mit siedendem Wasser schnell hienach geschafft ist.

Wird das braune Harz mit Kali- oder Natron-Lauge gekocht, so erhält man eine Lösung, die sich an der Luft Sauerstoffaufnahme röthet und in nichts von der Lösung der Kastanienroth in siedender Aetzlauge sich unterscheiden lässt.

Ich habe dieses Harz bei 100° C. in einem Strohkugeln Kohlensäure getrocknet analysirt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, enthält die Substanz in diesem Falle noch Wasser, welches durch Erhitzen auf höhere Temperaturgrade getrieben werden kann.

0,223 gaben 0,493 Kohlensäure und 0,09 Wasserstoff, 100 Th. 60,29 p.C. Kohle und 4,48 p.C. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{52}H_{23}O_{23}$, die 60,11 Kohle und 4,48 Wasserstoff verlangt. Die Formel, welche die Zusammensetzung des trockenen Harzes ausdrückt, ist demnach $C_{26}H_{11}O_{11}$ und das Harz eine harzige Modification des Kastanienroths, welches bekanntlich aus dem Kastanienroth

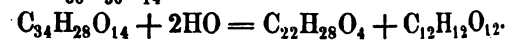
sich unter Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser bildet.

Es bildet sich somit in diesem Falle ein sogenanntes Harz aus einem Gerbstoff unter Ausscheidung von Wasser. Auch in der Kastanienrinde ist dieses Harz enthalten.

Die zweite Substanz, welche mit dem Harze gemengt erhalten wurde, liess sich auf folgende Weise reinigen. Der in heisser, mit Wasser gemischter Essigsäure nicht gelöste, vom meisten Harz befreite Rückstand wurde mit heissem Essigsäurehydrat behandelt, worin sich beinahe alles, unter Zurückbleiben einiger graugrüner Flocken löste. Beim Erkalten setzten sich einige klebende Flocken ab, die durch ein Filter beseitigt wurden. Das Filtrat mit Wasser gemischt, giebt einen grauen Niederschlag in Form von käsigen Flocken. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, mit Weingeist erwärmt, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist und dadurch etwas braune Natronverbindung des Harzes abgeschieden. Das gelbliche Filtrat mit Salzsäure und viel Wasser vermischt, giebt einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, feucht vom Filter genommen und mit Aether geschüttelt wird, der Spuren von Chlorophyll auszieht und etwas Wachs aufnimmt. Nach dem Abgiessen des Aethers schüttelt man die Masse mit Natronlauge, welche sich bräunlich färbt und eine weisse Natronverbindung ungelöst lässt. Diese wird auf einem Filter gesammelt, in der kleinsten erforderlichen Menge von Essigsäure gelöst und durch Zusatz von viel Wasser aus dieser Lösung ausgefällt. Die sich ausscheidenden Flocken sind weiss. Nach dem Waschen mit Wasser werden sie unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Sie vermindern ihr Volum bedeutend und trocken stellen sie eine Menge blassgelblicher, spröder, leicht zu weissem Pulver zerreiblicher, durchscheinender Klümpchen dar, die erhitzt den Weihrauchgeruch von sich geben, welchen man unter diesen Verhältnissen bei der Chinovasäure, dem Aescigenin und dessen Verbindungen wahrnimmt. 0,2257 davon gaben bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,4927 Kohlensäure und 0,1701 Wasser, was auf 100 Th. berechnet, folgender Zusammensetzung entspricht:

		Ber.	Gef.
C ₃₄	204	59,30	59,54
H ₃₈	28	8,14	8,37
O ₁₄	112	32,56	32,09
	344	100,00	100,00

Der etwas zu hoch gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt stammt von einer Verunreinigung mit Telaescin ab, welches mit dieser Substanz homolog und von derselben aus der Aescinsäure, dem Aphrodaescin und Argyraescin Samen dargestellt wurde. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₃₆H₃₀O₁₄.



Ich habe schon vor einiger Zeit nachgewiesen, dass in den Samen statt den Verbindungen des Aescigenin (C₂₄H₂₀O₄) bisweilen die entsprechenden Verbindungen von C₂₂H₁₈O₄ kommen.

Wir sehen somit, dass in den Blättern das Mateaescin gebildet wird, dessen Verbindungen wir in den Samen aufgefunden haben. Die Menge dieser Substanz in den Blättern ist sehr gering und betrug circa 0,5 Grm. auf 12 Pfd. Blättern.

In der Wurzel der *Tormentilla erecta* wurde im Laboratorium des Prof. Hlasiwetz derselbe Gerbstoff nachgewiesen, den ich in der Rosskastanie aufgefunden habe. In der *Tormentilla* ist er begleitet von Chinovasäure, die dargestellt, wie das Aescigenin in der Rosskastanie sich verhält, gebildet. Aescigenin, C₂₄H₂₀O₄, und Chinovasäure, C₁₆H₁₀O₈, stehen im nahen Zusammenhang, den festzustellen mir zur Aufgabe gemacht habe.

LVIII.

Ueber *Aesculin* und *Aesculetin*.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. A.

Wird Aesculetin in Wasser vertheilt mit Natriumcarbonat behandelt, während ein rascher Strom von Kohlen-

geleitet wird, um die Flüssigkeit stets neutral zu erhalten, wandelt sich das Aesculetin, wie ich gezeigt habe, in Aescrein um $C_9H_6O_4 + H_2 = C_9H_8O_4$.

Diese Verwandlung ist analog dem Uebergang von Dehyd in Alkohol oder von salicyliger Säure in Saligenin unter ähnlichen Verhältnissen.

Die Behandlung von Aesculetin mit Natriumamalgam ohne Mitauwendung von Kohlensäure liefert ebenso wie die Behandlung des Aesculetin mit Natriumamalgam in saurer Lösung amorphe, äusserst leicht veränderliche Producte.

Anderer Art ist die Veränderung, welche das Aesculetin erleidet, wenn es mit nascirendem Wasserstoff in der Form von Aesculin zusammengebracht wird.

Die Bereitungsweise dieser Substanz, die ich *Hydraesculin* nennen will, ist folgende:

In einen Glascylinder bringt man eine zollhohe Schicht von Quecksilber und darauf einen Brei von Aesculin, wie man ihn durch Erkalten einer gesättigten, heissen, wässerigen Lösung von Aesculin erhält. Man trägt nun haselnussgrosse Stücke von Natriumamalgam nach und nach ein. Das Aesculin löst sich auf und wenn die Lösung erfolgt ist, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, von der ein geringer Ueberschuss nicht schadet, trennt das Quecksilber und die wässrige Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter und giesst letztere tropfenweise unter Umrühren in wasserfreien Alkohol. Das Hydraesculin fällt in voluminösen, weissen Flocken nieder, die, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von Alkohol da ist, zusammenballen und zu einer harzartigen Masse werden.

Der Körper ist amorph. Frisch dargestellt ist er weiss, nimmt aber an der Luft einen Stich ins Gelbe und Rosenrothe an. In Wasser ist er äusserst leicht löslich, auch leicht löslich in wasserhaltigem Weingeist. Seine Lösungen werden durch Bleiessig gefällt. Wendet man eine weingeistige Lösung des Hydraesculin und des Bleisalzes an, so lässt sich der Niederschlag mit Alkohol auswaschen, ohne sich merklich zu verändern. Werden aber wässrige Lösungen in Anwendung gebracht, so röthet sich der Niederschlag sehr schnell unter Sauerstoffaufnahme an der Luft.

Ich habe keine Analyse des *Hydraesculin* gemacht. Zusammensetzung ergibt sich aus der seiner Spaltung, auch ist es schwer, die letzte Spur von essig Natron wegzunehmen, die der Körper bei der Fällung schliesst.

So wie das *Saligenin* ohne Spaltung durch Oxydation in einen Körper übergeführt werden kann, der in Zucker salicylige Säure zerlegbar ist, so lässt sich das *Aesculin* nascirenden Wasserstoff in *Hydraesculin* umwandeln. Bei Spaltung, und dieses *Hydraesculin* zerfällt durch Säure in Zucker, der keine Veränderung erlitten hat und in *Aesculetin*.

Um das *Hydraesculetin* darzustellen, versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des *Hydraesculin* mit einem halben Volum starker Salzsäure und erwärmt das Gemisch in einer Schaal auf dem Wasserbade. Es beginnt sehr bald die Abscheidung von Krystallen des *Hydraesculetin*, welche weiss kommen. Man lässt die Flüssigkeit absetzen, sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser, in dem sie schwer löslich sind und trocknet sie mit Schwefelsäure.

Die Mutterlauge, welche von diesen Partien abgetrennt wurde, giebt bei weiterem Erwärmen noch eine Portion *Hydraesculetin*, die aber stets ein wenig gefärbt ist. Die salzsaure Mutterlauge, welche von den Krystallen abgetrennt wurde, enthält neben Spuren von Kochsalz eine Menge des Zuckers, welche neben *Hydraesculetin* ausgeschieden bildet hat.

Das *Hydraesculetin* scheint im wasserhaltigen Zustand der Formel $C_{18}H_{16}O_9$ entsprechend zusammengesetzt zu sein. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche dieser Formel nahezu entsprechen und nur einen kleinen Ueberschuss von Wasser ergaben. Trocknet man das *Hydraesculetin*, um diese geringe Wassermenge zu entfernen, so geht mehr Wasser hinweg.

Bei 120° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknetes *Hydraesculetin* gab folgende Zahlen:

0,164 lieferten 0,3508 Kohlensäure und 0,0635 V

		Ber.	Gef.
C_{36}	432	58,14	58,32
H_{51}	31	4,17	4,30
$O_{17,5}$	280	37,69	37,38
	743	100,00	100,00

Erst bei längerem Trocknen der Substanz bei 150° C. in einem Strahl von Kohlensäure wurde dieselbe trocken erhalten. Die beiden Analysen wurden mit Material ausgeführt, welches aus verschiedenen Darstellungen herstammte.
 I. 0,54 gaben 0,443 Kohlensäure und 0,0797 Wasser.
 II. 0,2367 gaben 0,5087 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_{36}	432	58,86	58,82	58,61
H_{50}	30	4,09	4,31	4,39
O_{17}	272	37,05	36,87	37,00
	734	100,00	100,00	100,00

Mit Aetzammoniakflüssigkeit übergossen wird diese Substanz sogleich roth gefärbt und diese Farbe geht bald in Blau über, es zeigt sich aber, dass hier ausser Aescorcin auch ein weiterer Körper gebildet wird, der farblos und krystallinisch ist und den ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Es ist demnach wahrscheinlich das Hydraesculetin als eine Verbindung von Aescorcin mit einem zweiten Körper anzusehen, welcher vielleicht der Formel $C_{18}H_{14}O_9$ in seiner Zusammensetzung entspricht.

In Kalilauge oder Natronlauge löst sich das Hydraesculetin in der Kälte langsam mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen in grosser Menge. Die grüne Flüssigkeit wird dunkelgelb beim Sieden, an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schmutzig roth. Durch Erhitzen wird das Hydraesculetin zerstört. Es geht als Wasser, eine Spur theerartiger Substanz weg und es bleibt eine sehr grosse Menge leichter voluminöser Kohle. Man erhält nur Spuren einer in körnigen Krystallen sublimirten Substanz, die vielleicht unverändertes Hydraesculetin ist.

Es ist möglich, dass das bei 150° C. getrocknete Hydraesculetin bei höherer Temperatur noch Wasser verliert und $C_{18}H_{14}O_8$ wird. Allein das Austreiben von mehr Wasser als

bei 150° C. sich entfernen lässt, gelingt erst bei einer Temperatur, bei welcher die Substanz beginnt sich bräunlich zu färben und zu zersetzen. Das Aesculin giebt mit nascentem Wasserstoff zwei Verbindungen, das Aescorcin C_6H_6O und das Hydraesculetin $C_{18}H_{14}O_8$, wie das Chinon zwei Hydrochinone giebt, die in ihrer Zusammensetzung dieselbe Beziehung zeigen. Man könnte das Aesculetin, $C_9H_6O_4$, als mit Chinon homologe Verbindung $C_6H_6O_2$ (Chinon $= C_6H_4O_2$) ansehen, in der 2H durch 2(EH) substituirt sind. Aber das Verhalten des Aescorcin und Hydraesculetin spricht nicht für diese Beziehung.

LIX.

Ueber die Kapseln der Rosskastanienfrüchte.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mai 1868.)

Ich habe schon vor längerer Zeit erwähnt, dass die Kapseln der reifen Früchte von *Aesculus Hippocastanum* denselben Gerbstoff ($= C_{13}H_{12}O_6$) enthalten, der sich auch in anderen Theilen der Pflanze vorfindet, dass in manchen Jahren, aber verhältnissmässig selten, sich noch eine krystallisirte Substanz vorfindet, die ich Capsulaescinsäure genannt habe. Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{13}H_{12}O_8$ ausgedrückt wird, durch ein Plus von einem Atome Sauerstoff von dem Gerbstoff der Kastanien, zeigt aber alle Reactionen der Gallussäure und ist höchst wahrscheinlich eine (mit der dreifach acetylrten Gallussäure isomere) Verbindung von Gallussäure mit Phloroglucin. Ausser dem Gerbstoff enthalten die Kapseln noch zwei Stoffe in ziemlicher Menge, von denen hier die Rede sein soll.

Kocht man die zerkleinerten Kapseln reifer Früchte mit Weingeist (von circa 50 p.C. Alkoholgehalt) und verdünntem Decoct mit Bleizucker, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der Capsulaescinsäure, wenn solche im Decoct

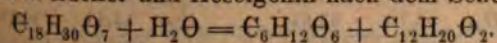
alten war, Gerbstoff und die beiden Körper enthält, die in den folgenden Zeilen besprochen werden sollen.

Wird dieser Niederschlag im Wasser vertheilt durch Hydrothiongas zersetzt, so ist in dem vom Schwefelblei abtrirten Fluidum der eine dieser beiden Körper, eine Pectin-Substanz, neben Gerbsäure in der Lösung, während der zweite Körper, eine Aescigeninverbindung, im Schwefelblei zurückbleibt, als unlöslich im Wasser. Zersetzt man das Bleisalz dagegen in Alkohol vertheilt, so erhält man die Aescigeninverbindung in Lösung, während der Pectinkörper, als unlöslich in Alkohol im Schwefelblei zurückbleibt.

Es ergibt sich aus dem Gesagten von selbst, wie man diese beiden Substanzen von einander getrennt darstellen kann.

Die Aescigeninverbindung, welche man durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure in der Siedehitze in Aescigenin und Zucker spalten kann, hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des Telaescin, welches ich aus dem Aphrodaescin und Argyraescin der Samen künstlich dargestellt habe.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{30}O_7$. Es zerfällt in Zucker und Aescigenin nach dem Schema



Der Pectinkörper, in Wasser und schwachem Weingeist unlöslich, in Alkohol unlöslich, zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1805 bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,2751 Kohlensäure und 0,0778 Wasser, oder in 100 Th.:

C	41,57
H	4,79
O	53,64
	100,00

Ich will hier nur bemerken, dass diese Substanz mit Wasser und Salzsäure durch drei Stunden im Wasserbade erhitzt eine Lösung gab, welche mit Kupfervitriollösung und Kalihydrat in grossem Ueberschuss versetzt einen bläulich-grünen Niederschlag lieferte, dass dieser Niederschlag sammt der Flüssigkeit nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° C. nur Spuren von Kupferoxydul lieferte, dass also kein Zucker ent-

standen war und überhaupt nur Spuren eines Körpers gefunden wurden, der alkalische Kupferoxydlösung in der Wärme reduciren vermag.

Ich habe bei einer anderen Gelegenheit erwähnt, dass der Rinde der Rosskastanien ein Pectinkörper enthalten ist, der durch Behandlung mit Alkalihydrat in der Hitze Ammoniak, Oxalsäure und Protocatechusäure gab. Die Zusammensetzung dieses Pectinkörpers war folgende:

0,1942 bei 120° C. getrocknet in einem Strom von Kohlenoxyd-
säure gaben 0,2896 Kohlensäure und 0,0851 Wasser
oder in 100 Theilen:

Θ	40,67
H	4,87
Θ	54,46
	<hr/> 100,00

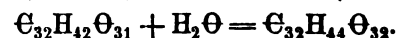
Die Beziehung des Pectinkörpers aus der Rinde und des Pectinkörpers aus den Kapseln lässt sich durch folgende Formeln anschaulich machen.

Pectinkörper der Kapseln.

	Ber.	Gef.
Θ ₃₂	41,65	41,57
H ₄₄	4,56	4,79
Θ ₃₁	53,79	53,64
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

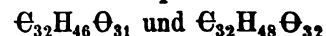
Pectinkörper der Rinde.

	Ber.	Gef.
Θ ₃₂	40,85	40,67
H ₄₄	4,68	4,87
Θ ₃₁	54,47	54,46
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00



Beide Substanzen sind bei derselben Temperatur getrocknet.

Fremy hat für diese Körper die Formeln:



für die bei 140° C. getrocknete Substanz aufgestellt.

Die Differenz liegt lediglich im Wasserstoffgehalt. Fremy um ein Geringeres höher gefunden hat als ich.

Die von mir gefundenen Zahlen entsprechen eigens ganz genau den Formeln $\Theta_{32}H_{46}\Theta_{32}$ und $\Theta_{32}H_{44}\Theta_{31}$, folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
Θ ₃₂	40,76	40,67	Θ ₃₂	41,56	41,57
H ₄₆	4,88	4,97	H ₄₄	4,76	4,79
Θ ₃₁	54,36	54,46	Θ ₃₁	53,68	53,64
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Diese Formeln aber lassen keine Theilung durch 2 zu, ohne zu ungeraden Zahlen im Wasserstoffatomgehalte zu führen. Die Bildung der Metapectinsäure könnte in der von Fremy gedachten Weise dann nicht stattfinden *).

Ich lege den von mir aufgestellten Formeln keinen grösseren Werth bei, als den von Fremy gegebenen und will auch darüber nicht rechten, ob von mir oder ob von Fremy der Wasserstoffgehalt bei den Analysen richtiger bestimmt worden ist.

Wenn man die Formeln, welche Chodnew für verschiedene Pectinkörper aufgestellt hat, die mit geringen Differenzen im Wasserstoffgehalt, über welche die Analysen kaum Aufschluss zu geben im Stande sind, $C_{14}H_{20}O_{12}$ für sein Pectin, $C_{25}H_{42}O_{25}$ für seine pectinige Säure und $C_{14}H_{22}O_{13}$ oder $C_{25}H_{44}O_{26}$ für seine Pectinsäure sich schreiben lassen, mit den Formeln von Fremy vergleicht, wenn man dabei sich erinnert, dass Fremy an der Metapectinsäure, so wie an der Parapectinsäure beobachtete, dass sie weinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung wie Krümmelzucker reduciren, so wird man unwillkürlich auf den Gedanken gebracht, dass Chodnew die Zuckerverbindungen der Substanzen unter den Händen hatte, die Fremy zur Analyse verwendet hatte, getrennt vom Zucker.

$C_{32}H_{48}O_{32}$ von Fremy = $4(C_8H_{12}O_8)$,
 $C_8H_{12}O_8 + C_6H_{12}O_6 - 2(H_2O) = C_{14}H_{20}O_{12}$ von Chodnew.

Diese Uebereinstimmung in den Resultaten zweier Chemiker brachte mich zu dem Entschlusse, mich mit den Pectinkörpern näher zu befassen.

Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch weit entfernt, so weit gediehen zu sein, dass ich mich veranlasst hätte fühlen können, über die Pectinkörper ein Wort zu veröffentlichen. Dass ich dennoch einige Worte über diese Körper hier gesprochen habe, hat seinen Grund in einer Notiz, welche Herr C. Scheibler unter dem Titel: „Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben“ im 1. Jahrg., No. 6, p. 58 der „Berichte der deutschen, chemischen Gesellschaft“ veröffentlicht steht. Vielleicht steht die Substanz $C_{32}H_{44}O_{32}$ zu dem Körper $C_{32}H_{46}O_{31}$ von Fremy im Verhältnisse wie Essigsäure zu Alkohol?

zu Berlin“ veröffentlicht hat*). Herr Scheibler hat sich diese Mittheilung nach meinem geringen Dafürhalten als als zweifelhafte Verdienst erworben, in ein ohnehin d. Capitel noch mehr Verwirrung hinein zu bringen, als schon daselbst vorfindet.

Scheibler findet, dass die Eigenschaften seiner Pectinsäure mit denen übereinstimmen, welche Fremy seiner Metapectinsäure beobachtet hat. Als neue Eigenschaft giebt Scheibler an, dass die Metapectinsäure die Ebene des polarisirten Lichts stark nach links dreht, dass diese Drehung durch Behandlung der Metapectinsäure mit Säuren in eine Rechtsdrehung verwandelt wird. Die Pectinsäure Scheibler's wirkt nicht auf die Fehling'sche Flüssigkeit vor der Behandlung mit Säuren, reducirt diese Flüssigkeit nach der Behandlung mit Säuren.

Fremy giebt ausdrücklich an, dass seine Metapectinsäure auf den polarisirten Lichtstrahl keine Einwirkung hat, und alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd und Krümmelzucker reducirt. Fremy hat seine Metapectinsäure auch durch Einwirkung starker Säuren auf Pectin bei Hitze dargestellt. Fremy's Metapectinsäure ist unter Umständen entstanden, unter denen sich die Metapectinsäure des Herrn Scheibler in Zucker und eine neue Säure zerlegt.

Wie also Herr Scheibler den Körper, den er aus Zuckerrüben auffand, Metapectinsäure nennen und die Metapectinsäure von Fremy identificiren konnte, ist wohl einzusehen.

Aus dem Versuch, den ich weiter oben erwähnt habe, geht mit Bestimmtheit hervor, dass es Körper giebt, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach Pectinkörpern von Fremy so nahe übereinstimmen, dass bei derlei Substanzen überhaupt verlangt werden kann, dass sie aber mit Säuren in der Wärme behandelt, weder Pectinsäure liefern, die wie die Metapectinsäure Fremy's Fehling'sche Flüssigkeit reducirt, noch bei dieser Behandlung Zucker geben, wie die Substanz des Herrn Scheibler aus Zuckerrüben.

*) Dies. Journ. 103, 458.

Herr Kawalier hat vor vielen Jahren in meinem Laboratorium Substanzen aus den Nadeln, der Borke, dem Holz und der Rinde von *Pinus sylvestris* L. untersucht, die mit den Pectinkörpern in allen Eigenschaften die vollste Aehnlichkeit zeigten, aber auf dieselbe Menge Kohlenstoff und Wasserstoff bedeutend weniger Sauerstoff enthielten. Aus dem, was ich anzuführen für nöthig fand, ergiebt sich, dass es einer umfassenden Arbeit, einer Untersuchung vieler sogenannter Pectinkörper aus verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen bedürfen wird, ehe man zu dem Ziele kommt, Aufschluss über die Natur und Constitution der bisher mit so geringem Erfolge studirten Pectinkörper zu erhalten, ein Ziel, das Herr Scheibler erreicht zu haben glaubt, wenn er die Säure und den Zucker untersucht haben wird, die bei Behandlung einer, der Metapectinsäure von Fremy ähnlichen Substanz aus Zuckerrüben entstehen. Diese Untersuchung wird weiter nichts sein, als einer von den vielen Beiträgen, die zu der Untersuchung der Pectinkörper geliefert werden müssen, ehe man zum Ziele kommen kann.

LX.

Ueber das Isophloridzin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Mai 1868.)

Die Blätter des Apfelbaumes enthalten einen Stoff, den ich mit dem Namen Isophloridzin bezeichne, um durch den Namen anzudeuten, dass er eine mit dem Phloridzin, welches sich in der Rinde der Wurzel und des Stammes in reichlicher Menge findet, isomere Verbindung ist. In seinem Aeusseren weicht das Isophloridzin von dem Phloridzin bedeutend ab. Man erhält es leicht in halb Zoll langen, silberglänzenden, dünnen Nadeln, die wie das Phloridzin bei 105° C. zu schmelzen beginnen. Das Isophloridzin löst sich leicht in Aetzammoniak zu einer blassgelben Flüssigkeit, welche nach kurzem Stehen

an der Luft bräunlichviolett wird, und nachdem das Ammoniak an der Luft abgedunstet ist, zu einer Masse von Krystallen erstarrt, die in Wasser in der Kälte schwer löslich und farblos sind, durch Waschen mit wenig Wasser von der bräunlichvioletten Mutterlauge leicht getrennt werden können. Ich werde später auf diesen Körper zurückkommen, der vielleicht unverändertes Isophloridzin ist.

Das Isophloridzin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt. Diese Eigenschaft benutzt man, dasselbe aus dem Decoct der Apfelbaum-Blätter darzustellen.

Die wässerige Lösung des Isophloridzin, mit etwas Schwefelsäurehydrat versetzt und erwärmt, wird viel schneller als die Lösung des Phloridzin zerlegt in Traubenzucker und Isophlorethin, eine Substanz, welche mit Phlorethin dieselbe Zusammensetzung gemein hat, sich aber schon durch die Leichtlöslichkeit in Aether von demselben leicht unterscheiden lässt.

Wird das Isophlorethin in concentrirteste Kalilauge getragen und einige Minuten in dieser Lösung erhitzt, so wird es zerlegt in Phloroglucin und eine Säure, die ich *Isophloretinsäure* nennen will. Der Weg, diese beiden Substanzen isolirt zu erhalten, ist folgender.

Die erhitzte Masse, welche durch Behandeln des Isophloretins mit Kalilauge erhalten wird, erstarrt krystallinisch beim Erkalten, was man durch Eintauchen des Gefäßes (wobei sich die Masse befindet) in kaltes Wasser beschleunigt. Man löst die erkaltete Masse in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die Lösung, welche blass röthlichgelblich gefärbt ist, mit Aether.

Die Lösung, welche Phloroglucin und Isophlorethin enthält, wird im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Rückstand der Destillation erstarrt krystallinisch. Man löst ihn in möglichst wenig Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit etwas Bleizuckerlösung, wodurch ein geringer Niederschlag von bräunlich violetter Farbe entsteht, der eine kleine Menge einer harzigen Substanz enthält, welche ein Nebenproduct sich ausser Phloroglucin und Isophlorethin gebildet hat. Durch Schwefelwasserstoff fällt man das

schlüssige Blei aus der abfiltrirten Lösung und entfernt das Schwefelblei durch ein Filter. Das Filtrat wird erwärmt, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, dann mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nimmt nun Phloroglucin aus dieser Flüssigkeit auf und lässt es nach dem Abdestilliren im Wasserbade zurück. Es ist durch nochmaliges Lösen in Wasser und Verdunsten über Schwefelsäure unter der Glocke leicht rein, in ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Die Flüssigkeit, welcher man durch wiederholtes Schütteln mit neuen Aethermengen alles Phloroglucin entzogen hat, wird mit Schwefelsäure versetzt und die Isophloretinsäure dadurch in Freiheit gesetzt, worauf sie durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden kann. Sie bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade röthlich gefärbt zurück. Man lässt sie über Schwefelsäure im Vacuo einige Stunden stehen, um allen Aether zu entfernen und löst sie dann in kaltem Wasser auf, wobei röthliche Flocken in kleiner Menge ungelöst bleiben, die durch ein Filter entfernt werden. Die wässerige Lösung der Säure verdunstet man im Vacuo über Schwefelsäure, wodurch man grosse Krystalle der Säure erhält, selbst wenn man mit verhältnissmässig geringen Mengen derselben arbeitet.

Die Isophloretinsäure unterscheidet sich durch ihr Verhalten gegen eine Eisenchloridlösung leicht von der Phloretinsäure, ihre Lösung wird nicht von diesem Reagens gefärbt. Von der gleich zusammengesetzten Melilotsäure (Hydrocumarsäure) Zwenger's unterscheidet sie sich durch ihre Geruchlosigkeit und ihren höher liegenden Schmelzpunkt. Melilotsäure schmilzt nach Zwenger bei 82° C., die Isophloretinsäure bei 129° C. Von der bei 125° C. schmelzenden Hydroparacumarsäure von Hlasiwetz, mit der sie das Nichtgefälltwerden durch Bleizuckerlösung gemein hat, unterscheidet sich die Isophloretinsäure durch ihr Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung, welche von der Hydroparacumarsäure reducirt wird.

Die Isophloretinsäure gehört höchst wahrscheinlich in dieselbe homologe Reihe, deren Glied die Oxybenzoësäure ist.

$C_7H_6O_3$ = Oxybenzoesäure,

$C_9H_{10}O_3$ = Isophloretinsäure.

Während in der Rinde des Stammes und der Wurzel
Apfelbaums in der Form von Phloridzin sich die mit der
cyelsäure homologe Phloretinsäure findet, haben wir in
Blättern in der Form von Isophloretin eine der Oxyben
säure homologe Säure.

Diese Umwandlung eines Körpers der Salicylreihe
einen isomeren Körper der Benzoylreihe ist eine Function
Blätter, die als eine Vorarbeit zur Bildung des Amygdalin
in dem Samen erscheint.

Die Analysen des Isophloridzin, des durch Säuren d
gebildeten Traubenzuckers und Isophloretins und des
Kali aus dem Isophloretin gebildeten Phloroglucins hi
zuführen, halte ich für überflüssig. Ich will hier nur
Analyse der Isophloretinsäure anführen.

0,1628 bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure
trocknete Isophloretinsäure gaben 0,3887 Kohlen
und 0,091 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_9	108	65,06	65,11
H_{10}	10	6,02	6,21
O_3	48	28,92	28,68
	166	100,00	100,00

Wird eine wässrige Lösung von Isophloretinsäure
kohlensaurem Baryt versetzt, gelinde erwärmt, der
schüssige kohlensaure Baryt durch ein Filter entfernt,
das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuo eingedampft,
hält man kleine, undeutliche Krystalle des in Wasser
leicht löslichen Barytsalzes der Isophloretinsäure.

Diese löst man in starkem Weingeist auf und th
die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sich
wasserfreiem Alkohol fast unlösliche Barytsalz in glänze
nadelförmigen Krystallen absetzt, die man mit wasser
Weingeist auf einem Filter abwäscht und im Vacuo
Schwefelsäure trocknet.

Bei 100° C. verliert das so getrocknete Salz nicht
an Gewicht.

0,2043 Barytsalz gaben gegläht 0,0864 kohlensauren

oder 42,3 p.C. kohlensaures Salz. Die Formel $C_9H_9BaO_3$ verlangt 42,2 p.C.

Dieses Barytsalz kann zweckmässig zur Darstellung von reiner Isophloretinsäure aus unreinem Isophloridzin benutzt werden, da durch Waschen des Barytsalzes mit wasserfreiem Alkohol oder Alkohol von 95 p.C. die rothfärbende Verunreinigung gewegewaschen werden kann, während das Salz ungelöst bleibt.

Aus der Isophloretinsäure wird sich entweder das Substitutionsproduct $C_9H_9ClO_3$ oder die Nitroverbindung $C_9H_9(NO_2)O_3$ darstellen lassen, und durch geeignete Behandlung der einen oder der anderen Substanz wird es gelingen das Tyrosin $C_9H_9(NH_2)O_3$ künstlich darzustellen.

Ich bin noch mit den einschlägigen Versuchen beschäftigt.

LXI.

Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente.

Von

Dr. Max Jaffe,

Assistenzarzt der medicinischen Klinik in Königsberg.

1) Der bekannten Farbenreaction, welche bei der Einwirkung unreiner Salpetersäure auf Gallenpigmente entsteht, entsprechen charakteristische Veränderungen des Spectrums. Sobald die Farbe der Lösung der blauen Modification sich nähert, erscheint ein breites dunkles Absorptionsband, welches zwischen den Linien C und D, etwas näher bei D beginnt und sich bis etwa zur Mitte des Raumes zwischen D und E erstreckt. Bei der Verdünnung löst sich dieses Band in zwei ziemlich verwaschene Streifen (α und β) auf, welche durch einen schmalen, nahe bei D befindlichen helleren Zwischenraum getrennt sind.

Diese Streifen bleiben, im weiteren Verlauf der Reaction allmählich an Intensität abnehmend, bis zum Eintritt der rothen Modification sichtbar. Fast gleichzeitig mit α und β , meist aber etwas später, tritt zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F, fast genau durch die letztere Linie be-

grenzt, ein *dritter* Streifen (γ) auf, der in dem Masse, als er erblasen, an Deutlichkeit zunimmt, gegen das Ende der Reaction seine grösste Intensität erlangt und bei fortgesetzter NO_2 -Einwirkung ebenfalls verschwindet.

2) Städeler hat eine Methode angegeben, das Gmelin'sche Reaction angeblich entstehende blaue Pigment isolirt darzustellen, und die Vermuthung ausgesprochen, dasselbe in Beziehung stehe zu dem Indigogehalt des Urstoffes.

Da es mir nach der Städeler'schen Methode nicht gelungen ist, Untersuchungsmaterial in hinreichender Menge zu gewinnen, so bediente ich mich eines anderen zur Fixirung jeder Farbe der Gmelin'schen Scala sehr geeigneten Verfahrens. Eine alkoholische Lösung von Biliverdin oder ammoniakalische mit Weingeist versetzte Bilirubinlösung mit concentrirter NO_2 , der etwas rauchende NO_2 zugesetzt, vorsichtig unter zeitweiligem Abstumpfen des Säureüberschusses mittelst Ammoniak so lange behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe blau erscheint oder wenigstens eine Probefarbe davon die Absorptionsstreifen α und β deutlich erkennen lässt. Alsdann wird die Lösung mit Chloroform vermischt und mit destillirtem HO gefällt. Sämmtlicher Farbstoff geht auf diese Weise in die untere Chloroformschicht über, während die darüber stehende Flüssigkeit sofort klar und farblos sich abscheidet. Letztere wird schnell abgegossen, die Pigmentlösung mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, ausgeschiedenem Biliverdin abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdunstet und durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform von geringen Spuren beigemischten grünen Pigments befreit. — Die so erhaltene Substanz ist, wenn die letzte Spur anhaftender Säure entfernt hat, nicht blau, sondern dunkelviolet gefärbt; sie ist in HO unlöslich, in Aether und Chloroform dagegen leicht löslich mit violetter Farbe, welche aber bei Zusatz der geringsten Menge irgend einer Säure in ein prachtvolles Blau übergeht. Nach dem Waschen der Säure mit HO ruft die ursprüngliche Farbe wieder hervor, Zusatz von Alkalien verändert sie in Braunes. Violett. Die saure Lösung erzeugt im Spectrum die beiden Streifen α und β , ausserdem auch mehr oder minder deutliche

Streifen γ . — Der neutralen und alkalischen Lösung *fehlen* die Absorptionsstreifen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pigment zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die in HO eingeleitet unter Abscheidung grüner Flocken sich trübt. — Diese Flocken sind in Weingeist mit grüner Farbe löslich und geben mit NO_3 das *Farbenspiel* des Gallenpigments genau mit den oben beschriebenen Veränderungen des Spectrums. — Nach ihrer Entfernung aus der schwefelsauren Lösung erhält man ein auffallendes Licht prachtvoll dunkelblaues, im durchfallenden violettes Filtrat, welches in seinem spectroskopischen Verhalten einer Indigolösung ausserordentlich ähnlich sieht, sich aber dadurch von dieser unterscheidet, dass beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natron die Lösung eine bräunliche Farbe annimmt und durch reducirende Stoffe, wie Traubenzucker, beim Erwärmen nicht verändert wird. — Füge ich noch hinzu, dass das trockene Pigment bei vorsichtigem Erhitzen keine Spur gefärbter, krystallisirter Sublimationsproducte liefert, so wird von einer Verwandtschaft desselben mit Indigoblau nicht die Rede sein können.

Wenn bei der Darstellung der Substanz, von der ich noch dahingestellt sein lasse, ob sie ein einfacher Körper oder ein Gemenge verschiedener Pigmente ist, — die Einwirkung der NO_3 etwas zu weit gegangen war, so sind die sauren Lösungen (auch die durch concentrirte SO_3 erhaltenen) nicht blau, sondern nur violett gefärbt und zeigen dem entsprechend, ausgenommen die schwefelsaure Lösung, mit grösster Deutlichkeit den Streifen γ . — In der schwefelsauren Lösung kann man durch Schütteln mit Aether, welcher sich dabei roth färbt, die *blaue* Farbe wiederherstellen.

Das dem Streifen γ entsprechende Pigment kann genau nach der oben beschriebenen Methode dargestellt werden, wenn man die Behandlung mit NO_3 bis zum völligen Verschwinden der Streifen α und β fortsetzt. Die so erhaltene, wahrscheinlich unreine Substanz bildet ein bräunlich-rothes Pulver, löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform mit schön röthlicher, bei der Verdünnung mit rothgelber Farbe, die sich bei Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Den mehrfach genannten Spectralstreifen zeigt weder die neutrale, noch die alkalische, sondern nur die *saure* Lösung.

3) Wenn man menschliche oder Hundegalle oder deren alkoholischen Auszug mit verdünnter *Salzsäure* extrahirt, so erhält man ein roth, röthlich oder rothgelb gefärbtes Filtrat, welches bei passender Verdünnung einen der Lage nach mit dem Streifen γ vollkommen übereinstimmenden, aber weit dunkleren und schärfer begrenzten Absorptionsstreifen erkennen lässt. Macht man die Lösung durch Natronlauge alkalisch, so verwandelt sich die Farbe in ein helles *Gelb*; — der Streifen, für den der Einfachheit wegen die Bezeichnung γ beibehalten werden mag, verschwindet und es erscheint dafür, meist erst nach einigen Minuten ein neuer schmalerer Streifen (δ), welcher ebenfalls zwischen b und F , aber der Linie b weit näher liegt als jener. Bei sehr geringer Alkalescenzen finden sich manchmal beide Streifen neben einander; es genügt dann eine Spur Säure oder Alkali, um den einen oder den anderen zu unterdrücken. Wenn man statt Natronlauge Ammoniak anwendet, so tritt zwar ein ähnlicher Farbenwechsel ein, aber der Streifen δ findet sich nur sehr schwach angedeutet und nur in dicker Flüssigkeitsschicht deutlich erkennbar. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird die rothe Farbe und das spectroskopische Verhalten des ursprünglichen Filtrats wiederhergestellt. Dem letzteren kann man durch Schütteln mit Chloroform einen Theil des Pigments entziehen, welches dann beim Verdunsten des Chloroforms als ein rother Rückstand zurückbleibt, der sich in Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löst, aus der wässerigen Lösung durch neutrales und basisches Bleiacetat sowie durch Chlorcalcium gefällt und aus den Niederschlägen durch verdünnte Säuren unverändert wieder erhalten werden kann.

Die Chloroformlösung weicht in Bezug auf ihr optisches Verhalten etwas von der wässerigen und der alkoholischen ab, — indem ihr Absorptionsstreif (γ) eine geringe Verschiebung, etwa um 1—2 Scalentheilstriche nach b hin zeigt.

4) Das oben beschriebene, durch verdünnte Salzsäure aus der Galle darstellbare Pigment gleicht in den bisher ermittelten Eigenschaften dem *normalen Harnpigmente*, oder

htiger vielleicht, einem der Farbstoffe des normalen Harns vollkommen, dass ich die Identität der beiden Körper für wahrscheinlich halte. — Schon ohne jede weitere Behandlung zeigt menschlicher Urin in den meisten Fällen, wenn man ihn in hinreichend dicker Schicht untersucht (3—6 Cm.) und den Spalt des Spectralapparats durch helles Gaslicht intensiv beleuchtet, an der Grenze zwischen Grün und Blau im Spectrum einen Streifen, der sich allerdings aus der ziemlich dunkeln Umgebung nicht sehr scharf heraushebt. — Weit entferntlicher kommt er zur Anschauung, und man überzeugt sich dann von der Uebereinstimmung seiner Lage mit γ , wenn man eine grössere Portion des Urins mit Bleiessig fällt, den Niederschlag mit verdünnter Schwefel- oder Oxalsäure zerlegt und das rothgelbe Filtrat zur Untersuchung benutzt. — In diesem Filtrat erzeugt Natronlauge denselben Farbenwechsel (wenn auch die Farbe offenbar wegen des Vorhandenseins anderer gefärbter Producte nicht ganz so hell wird); im Spectrum denselben, freilich nur schwach ausgebildeten Streifen δ , und die durch Schütteln mit Chloroform erhaltene Lösung zeigt dieselbe charakteristische Verschiebung ihrer Absorptionsstreifen, wie es für das sub 3 beschriebene Pigment angegeben wurde. Das identische Verhalten der beiden Körper gegen Lösungs- und Fällungsmittel braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Während alle die genannten Charaktere in dem ziemlich klaren Urin gesunder Menschen wenn auch sicher zu constatiren, so doch nur mit einiger Aufmerksamkeit wahrzunehmen sind, gelingen sämtliche Reactionen in eclatantester Weise an den concentrirteren Urinen. Am besten eignet sich zur Prüfung meiner Angaben der hochrothe Urin Fiebender, der sogenannte Stauungsurin, der zu diesem Zwecke direct in einem Reagensgläschen untersucht werden kann.

Die spectroscopischen Merkmale des Harnpigments werden weder durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (selbst HNO_3 nicht ausgenommen, wenn sie nicht zu lange einwirkt) noch mit verdünnten Alkalien aufgehoben; ich fand sie unverändert wieder an einem Urin, der Wochen lang gestanden, vollständig verschimmelt, aber noch nicht in Fäulniss über-

gegangen war — ein Beweis, dass der Harnfarbstoff leicht zerstörbarer Körper ist, wie man ihn sich gewöhnlich vorstellt.

LXII.

Ueber die Constitution der Glyoxylsäure.

Die Säure, welche Perkin und Duppa beim Zersetzen des bromglykolsauren Silberoxyds erhielten und für Glyoxylsäure ansprachen (dies. Journ. 79, 114), wurde später von Debus allerdings für damit identisch erklärt, aber mit einer anderen Formel belegt (dies. Journ. 97, 440), nämlich derjenigen, welche Debus von Anfang an für diese Säure angenommen hat, $C_4H_2O_6$.

Die Vff. haben diesen Gegenstand von Neuem der Untersuchung unterzogen, indem sie nicht von ihrer früheren Ansicht abzugehen vermochten, dass die Säure aus $C_4H_2O_6$ bestehe, und das Resultat dieser neuen Experimente bestärkt die frühere Annahme, giebt auch zugleich Aufklärung über den Grund der Differenz (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 1868).

Zunächst bemühten sich die Vff. die so schwierig darzustellende Bibromessigsäure zu erhalten, was sie durch Eintröpfeln von Alkohol in die auf $150^\circ C.$ erhitzte rohe Zersetzung des überdestillirten Aethers mit hinreichendem wässerigen Ammoniak und Umkrystallisiren des Acetamid erreicht. Hierbei bleibt Monobromacetamid in Lösung. Das Bibromacetamid wurde mit viel Wasser gelöst, mit Kalilauge bei niedriger Temperatur (mit Eiswasser) geschüttelt, die Lösung vom unzersetzten Amid abfiltrirt, nach vorgängiger Neutralisirung mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Das gewaschene bibromessigsaurige Silbernitrat erhitzte man mit hinreichendem Wasser bis auf $100^\circ C.$ und kochte bis kein Bromsilber sich mehr abschied und es nur noch in Lösung Bromglykolsäure. Diese wurde in ihr Silbernitrat verwandelt, welches man nachher mit Silbernitrat fällte, das ausgewaschene Silbersalz lieferte beim Kochen

ser die Säure $C_4H_4O_6$. Um die Identität derselben mit Glyoxylsäure festzustellen, wurde letztere nach Debus aus Alkohol bereitet und deren Kalk- und Silbersalze dargestellt, beide stimmten mit denen der obigen Säure überein bis auf die leichte Schwärzung des Silbersalzes, welche Debus' Säure am Lichte erlitt. Eine weitere charakteristische Reaction entdeckten die Vff. an dem Verhalten des Anilinsalzes, welches beim Kochen in Wasser einen hell orangefarbenen Niederschlag giebt; beide Säuren geben diese Reaction.

Die Analysen des Silbersalzes gaben die Formel



	Ber.		Gef.				Mittel	
C	12,06	11,96	11,90	12,32	11,73	—	—	11,97
H	1,51	1,73	1,75	2,18	1,78	—	—	1,86
Ag	54,27	54,31	—	—	—	54,38	54,15	54,28
O	32,16	—	—	—	—	—	—	31,89

Folgende Thatsachen geben die Unterlage für die Constitution der Glyoxylsäure.

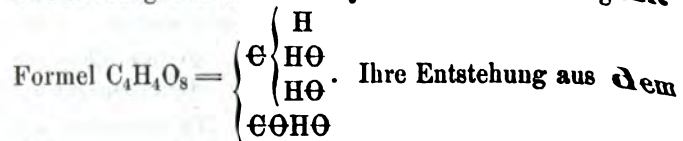
Bekanntlich liefert chloressigsaures Kali beim Erhitzen nichts als Chlorkalium und Glykolsäureanhydrid (Glykolid), $C_4H_2ClKO_4 = KCl + C_4H_2O_4$ (Kekulé. Debus). Aehnlich verhält sich bibromessigsaures Silber, wenn es mit trockenem Aether in zugeschmolzenem Rohr erhitzt wird. Es bildet sich dabei, ohne dass der Aether irgend etwas löst, noch sauer reagirt, ein gelbes Pulver, welches aus Bromsilber und Bromglykolid besteht. In Wasser ist es unlöslich, durch Kalihydrat geht es kalt in bromglykolsaures Kali und gekocht in Bromkalium, oxalsaures und glykolsaures Kali über. Diess sind aber die Eigenschaften der Glyoxylsäure. Wenn aber bibromessigsaures Silber zunächst ein Anhydrid liefert, so wird es das bromglykolsaure Silber auch thun, d. h. es zerfällt $C_4H_2BrAgO_6$ in $AgBr$ und $C_4H_2O_6$. Diese letztere Formel ist also die des Glyoxylsäureanhydrids. In der That bestätigt das Experiment diese Vermuthung. Denn das bromglykolsaure Silber lieferte, wie oben das Bibromacetat, ein gelbes in Aether und Wasser unlösliches Pulver, welches mit Baryhydrat gekocht Oxalat und Glykolat gab. Also entstand die wirkliche Glyoxylsäure erst in Folge der Hydratation

jenes gelben Pulvers, welches Bromsilber und Glyoxylanhydrid enthält.

Enthielt nach Debus das gelbe Pulver wirkliche oxylsäure von der Zusammensetzung $C_4H_2O_6$, so musste mit Alkohol Glyoxyläther und Wasser liefern, $C_4H_2O_6 = C_4H_6O_2 = C_4H(C_4H_5)O_6 + H_2$ und da nach Berthelot Anwesenheit des Wassers nie eine völlige Aetherification gestattet, so hätte die Flüssigkeit sauer reagiren müssen. trocknes bromglykolsaures Silber einige Stunden mit was freiem Alkohol im Wasserbad erhitzt war, besass der einem gelben Pulver abfiltrirte Alkohol keine saure Reaction und hinterliess beim Verdunsten im Vacuo ein dickes neutrales Liquidum, das sich in Wasser löste und sofort sauer reagierte. Es war diess augenscheinlich glyoxylsaurer Aether, womit auch die Reaction gegen Kalkwasser übereinstimmt und dieser entstand nach der Gleichung $C_4H_2O_6 + C_4H_6O_2 = C_4H_3(C_4H_5)O_8$, analog der sonstigen Aetherification der Aldehyde.

Ferner versuchte man in bekannter Weise HO , durch Cl oder Br zu ersetzen, indem glyoxylsaurer Kalk mit Phosphorbromid destillirt wurde. Man erhielt neben Oxybromid des Phosphors eine andere Substanz, die durch Alkohol und nachherigen Wasserzusatz in ein schweres Oel mit den bekannten Eigenschaften des bibromessigsauren Aethers überging. Dieselbe wurde mit Ammoniak in Bibromacetamid umgewandelt. So zeigte es sich also, dass die neben Phosphor oxybromid übergegangene Substanz Bibromacetyl bromid war.

Alle diese Thatsachen beweisen nicht nur den Zusammenhang der Glyoxylsäure mit der Essigsäure, sondern auch ihre Bildung aus ihrem Anhydrid und die Richtigkeit der



glykolsauren Silber, wenn sie direct stattfindet, kann unter Mitwirkung von Wasser eintreten.

Durch einen weiteren Versuch constatirten die

uch andere bromglykolsaure Metallsalze sich in Bromid und als Anhydrid zersetzen. So z. B. das trockne bis 130° C. erhitzte Natronsalz. Beim Behandeln mit kaltem Wasser ging NaBr in Lösung und es hinterblieb ein weisses Pulver, welches in siedendem Wasser eine saure Lösung mit allen Eigenschaften der Glyoxylsäure gab.

LXIII.

Ueber einige neue Derivate des Thiosinnamins.

Von

Dr. Richard. L. Maly in Olmütz.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Apr. 1868.)

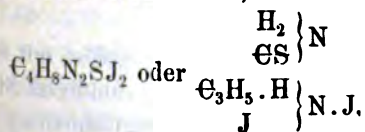
II. Abhandlung.

Einwirkung von Jod auf Thiosinnamin: Thiosinnamindijodür.

In meiner ersten Abhandlung*) habe ich gezeigt, dass das Thiosinnamin sich zu einem Molekül Brom addirt, und einen salmiakartigen Körper erzeugt, worin die zwei Atome Brom des eingetretenen Moleküls eine verschiedenartige Stellung einnehmen, indem nur das eine davon ohne Zerstörung der ganzen Gruppe auf Chlorsilber einwirkt, das andere nicht.

Ganz analog dem Brom wirkt das Jod. Eine alkoholische Lösung des Thiosinnamins wurde mit Jodlösung versetzt, so lange noch Entfärbung eintrat. Anfangs zeigt sich diese rasch, später nach einigen Minuten. Die eingedampfte Flüssigkeit gab eine reiche Krystallisation eines Körpers, der durch Waschen mit Aether von einer Spur freien Jods getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Dieser Körper ist, wie schon nach dem Studium der Bromverbindung zu erwarten war, ein Additionsproduct von Thiosinnamin und zwei Atomen Jod, das *Thiosinnamindijodür*:



*) Dies. Journ. 100, 321.

Analyse.

0,606 Grm. schön krystallisirter Substanz gaben 0,7542 Grm. Jodsilber und 0,0080 Grm. metallisches Silber. Da für das gesammte Jod in 100 Th. :

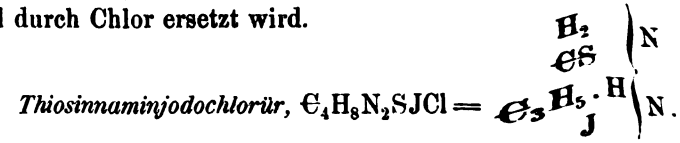
Gef.	Für	$C_4H_8N_2SJ$, ber.
68,77 p.C.		68,65 p.C.

Das Thiosinaminjodür bildet spröde, glänzende, farblose Krystallgruppen von hohem Eigengewicht. Es schmilzt nicht unverändert wie das Dibromür, sondern giebt auch vorsichtig eingeleiteter Schmelzung eine dunkelbraune Flüssigkeit von der Farbe einer sehr concentrirten Jodlösung. Stärker erhitzt entweichen reichlich violette Dämpfe, später nach Allylverbindungen riechende Körper und es hinterbleibt etwas leicht verbrennliche aschefreie Kohle.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol, und krystallisirt namentlich gut aus letzterem. In Aether löst sie sich nicht. Das Schmelzen beginnt bei 90°, aber dabei tritt auch schon die erwähnte Zersetzung ein; die vollständige Verflüssigung zeigt sich erst bei höherer Temperatur.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelt sich ein nebelbildendes Gas (Jodwasserstoff) und die Flüssigkeit färbt sich violett. Concentrirte Salpetersäure wirkt kräftig ein und scheidet Jod als schwarzes Pulver ab.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Jodsilber, der nach einigem Stehen so gelblich wie alles Jod der Verbindung enthält; frisch gefälltes Chlorsilber wird unter der wässrigen Lösung des Thiosinaminjodürs gelb, wobei genau die Hälfte (1 Atom) Jod austritt und durch Chlor ersetzt wird.



Das Dijodür wurde in Wasser gelöst, mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt und nach 24stündigem Stehen das Jodsilber und noch unverändertem Chlorsilber getrennt durch Abfiltriren abgetrennt. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt eingedampft.

t, gab aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Krystallgruppen.

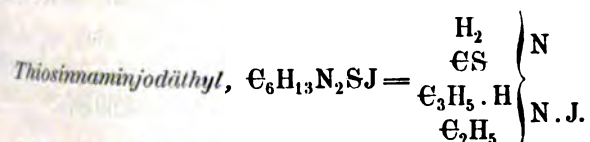
Der Körper entspricht dem früher (l. c.) von mir beschriebenen Thiosinnaminbromochlorür, ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit undersetzt sich bei stärkerem Erhitzen ähnlich wie das Dijodür.

Thiosinnaminjodocyanür - Cyansilber. Digerirt man wässriges Thiosinnaminjodür mit Cyansilber, so färbt sich eses gelb und das klare Filtrat scheidet beim Abdunsten in weissgelbes schweres Pulver aus, das ausser den Elementen des Thiosinnamins auch Jod und Silber enthält. Einmal ausgeschieden, löst es sich weder in Wasser noch in Alkohol, Aether oder Ammoniak.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, wobei sich etwas Joddampf entwickelt. Trocken erhitzt, bläht es sich auf und wächst schlangenartig zu einer voluminösen dunklen Masse in die Höhe, ähnlich wie die Quecksilberrhodanverbindungen.

Der Körper ist wahrscheinlich ein Doppelcyanid von Thiosinnaminjodocyanür mit dem überschüssig zugesetzten Cyansilber. Sein Gehalt an Silber stimmt damit annähernd überein.

Die decidirte Verwandtschaft des Thiosinnamins zu Körpern vom Wasserstofftyp wurde noch geprüft durch das Verhalten zu einigen Jodüren (und Chloriden) der Alkoholradicale.



Eine wässrige Lösung von Thiosinnamin löst bei längerem Stehen etwas Jodäthyl auf. Zur Darstellung werden je ein Molekül Thiosinnamin und Jodäthyl in Alkohol gelöst und die gemischte Lösung zum Abdunsten hingestellt. Nachdem die Flüssigkeit schon sehr concentrirt geworden ist und die Consistenz eines dünnen Syrups hat, schiessen grosse, farblose wasserhelle isolirte gut ausgebildete Krystalle an, die man durch Fliesspapier von der Mutterlauge befreit. Letztere

verwandelt sich bei weiterem Stehen bis auf den letzten Tropfen in gleiche Krystalle *).

Das Thiosinnaminjodäthyl löst sich fast in jedem Verhältnisse in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 72° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, giebt bei weiterem Erhitzen allylartig riechende Zersetzungsproducte und leicht verbrennliche Kohle.

Die wässrige Lösung erzeugt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, und die Flüssigkeit ist nun jodfrei. Der Körper verhält sich demnach als ein Salmiak, gerade wie das jodwasserstoffsäure Thiosinnamin oder das Dibromür etc. Die Reaction mit Silbernitrat wurde auch zur Analyse benutzt.

Analyse.

0,492 Grm. loser Krystalle gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen 0,424 Grm. wiegenden Niederschlag von Jodsilber.

Gef.	Ber. für $C_6H_{13}N_2SJ$
46,65 p.C. Jod **);	46,68 p.C. Jod.

Thiosinnaminjodamyl, $C_4H_9N_2S \cdot C_5H_{11}J$.

Wurde analog dem vorigen Körper dargestellt, indem gleiche Moleküle Thiosinnamin und Jodamyl in alkoholischer Lösung gemischt wurden. Die Lösung verhielt sich wie die entsprechende Aethylverbindung, gab aber viel schwieriger, erst nachdem sie zu einem dicken Syrup geworden war, in langsamer Bildung grosse farblose, aber zerfliessliche Krystalle.

Chlorbenzoyl und Thiosinnamin scheinen sich zu verbinden; es konnte jedoch nichts Krystallisirtes erhalten werden. Chloräthylen verbindet sich nicht mit Thiosinnamin.

*) Während des Zusammenschreibens meiner Arbeit sehe ich, dass dieser Körper unter dem Namen Thiosinnaminäthylammoniumjodid (also mit wesentlich derselben Auffassung) schon von C. Weltzien in einer eigenen nur diesen Körper betreffenden Abhandlung (Ann. d. Chem. 91, 103) beschrieben wurde. Weltzien's Krystalle waren durch Abdampfen erhalten und stellten eine „weisse federartige dem Salmiak ähnliche, an der Luft unter Jodausscheidung bald gelb werdende Krystallisation“ dar, waren also jedenfalls viel unvollkommener entwickelt.

**) Weltzien (l. c.) fand 46,55 p.C. Jod.

Einwirkung von Cyan auf Thiosinamin:**Thiosinamindicyanür.**

Cyan aus Cyanquecksilber, bei späteren Versuchen aus einem trockenen Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sublimat entwickelt, wurde in eine alkoholische Thiosinaminlösung geleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei nur wenig und färbt sich langsam röthlich bis braun. Riecht sie schon sehr stark nach Cyan, so wird sie im verschlossenen Kolben bei Seite gestellt. Es scheidet sich dann langsam eine grüngelbe, bisweilen durch ein secundäres Nebenproduct braun gefärbte krystallinische Substanz ab, die sich etwa 24 Stunden lang vermehrt.

Man filtrirt den ganzen Krystallbrei ab, reinigt ihn durch Waschen mit warmem und öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Der Verlust ist dabei nicht gross, da die Substanz sich in kaltem Alkohol nur wenig löst. Die letzte Krystallisation bringt man auf ein Filter und lässt abtropfen.

So gereinigt stellt das Product der Einwirkung von Cyan auf Thiosinamin ein lockeres leichtes Haufwerk glänzender Blättchen dar, von goldgelber Farbe mit einem Stich ins Bronzefarbige. Sie sind nicht gross genug, um mit unbewaffnetem Auge einzeln gesehen zu werden; bei mässiger Vergrösserung unter dem Mikroskope zeigen sich lauter gleichgebildete, längliche hellgelbe Tafeln, die an beiden Enden durch je zwei Flächen abgestutzt sind.

Analyse.

- I. 0,420 Grm. bei 95° C. getrockneter Substanz gaben mit vorgelegtem Kupfer und eingeschaltetem Rohr mit Bleisuperoxyd verbrannt 0,6550 Grm. Kohlensäure und 0,1844 Grm. Wasser.
- II. 0,2122 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht, eine 0,495 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak.

Diese Zahlen, auf Procente berechnet, geben:

	1.	2.
Kohlenstoff . . .	42,52	—
Wasserstoff . . .	4,87	—
Stickstoff . . .	—	33,01

während ein Körper von der Formel $C_6H_8N_4S$ verlangt

C . . .	42,85
H . . .	4,76
N . . .	33,33

Es enthält aber $C_6H_8N_4S$ die Elemente von Thiosinnamin und 1 Mol. Cyan:



und die Substanz ist daher als *Thiosinnamindicyanür* zu bezeichnen. Das freie Cyan giebt wie Jod oder Brom ein farbiges Additionsproduct.

Das Thiosinnamindicyanür hat folgende Eigenschaften. In kochendem Alkohol ist es ziemlich löslich und scheidet sich zum grössten Theil beim Erkalten in Form der benennenden Blättchen ab. Von Wasser wird es nicht aufgenommen, sehr wenig von Benzol oder Aether. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und wirkt nicht auf Lakmus; mit Silberlösung digerirt bildet sie kein Cyansilber.

Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet, erhitzt liest die Substanz nichts bei 100° C., stärker erhitzt schmilzt sie, zersetzt sich aber dabei zugleich unter Schwarzfärbung mit Ausstossung allylartig riechender Dämpfe und Abscheidung von schwerverbrennlicher ascheffeier Kohle.

In Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Erhitzen Ammoniakentwicklung, unter Bildung einer kaum gelben, aber schön hellgrün fluorescirenden Lösung.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf

Thiosinnamindicyanür:

Oxalylthiosinnamin = Oxalylsulfocarbonylallylhar

Das Dicyanür löst sich in verdünnter Schwefelsäure namentlich beim Erwärmen leicht auf und aus der sich nicht veränderten lichtgelben Flüssigkeit schiessen beim Erkalten lange, dünne, zu grossen Gruppen oder Büscheln vereinigte citronengelbe Nadeln an. Ist die Lösung in grossen Maassen concentrirt, so erstarrt sie beim Abkühlen zu einem Brei solcher unregelmässig gelagerter Nadeln. Die Mutterlauge enthält ausser weiteren Mengen dieses Körpers beim Abdampfen noch auskrystallisirt, viel Ammonium-

Die citronengelben Nadeln lassen sich aus warmem Wasser leicht weiter umkrystallisiren und dadurch von Spuren hängenden Ammoniumsulfats befreien. Bei langsamem kühlen und grösserer Substanzmenge entstehen prachttvolle krystallisationen. Aus Alkohol krystallisirt giebt der Körper änzende citronengelbe Tafeln.

Analyse.

Die Substanz ist schwefel- und stickstoffhaltig.

- I. 0,3010 Grm., zweimal aus Wasser, einmal aus Alkohol umkrystallisirt gaben 0,4650 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.
- II. 0,2927 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, eine 0,335 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak *).

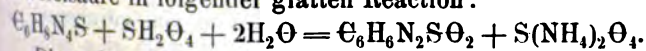
Diesen Resultaten entsprechen folgende Procentzahlen:

	1.	2.
Kohlenstoff . .	42,13	—
Wasserstoff . .	3,61	—
Stickstoff . . .	—	16,15

welche mit der Berechnung für einen Körper von der Formel $C_6H_6N_2S\Theta_2$ übereinstimmen:

Kohlenstoff . . .	42,35 p.C.
Wasserstoff . . .	3,53 „
Stickstoff . . .	16,46 „

Da, wie erwähnt, neben diesem Körper noch Ammoniak aus dem Dicyanid austritt, das sich als Sulfat in der Mutterlange vorfand, so verläuft die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure in folgender glatten Reaction:



Die meisten bekannten Reactionen der organischen Cyanide, bei denen unter Wechselwirkung der Elemente des Wassers Ammoniak sich abspaltet, geben zur Bildung von Säuren Veranlassung, in die so vielmal Carbonyl eingetreten ist, als Cyanatome im Cyanid waren. Auch obiger Körper

*) Die Krystallisationen aus Wasser sind viel schöner, aber die aus Alkohol sind reiner. Bei Substanz, die nur aus Wasser krystallisirt war, wurde der Kohlenstoff im Mittel von zwei Verbrennungen um 0,5 p.C. zu klein gefunden, der Wasserstoff aber gleich; zu 3,64 und 3,58 p.C.

enthält, wenn man vom Zwischenproduct dem Dicyantr absieht, um die Elemente von $2\text{C}\Theta\Theta$ mehr und H_2 weniger als das Thiosinnamin aber diese $2\text{C}\Theta\Theta$ sind nicht als solche in den neuen Körper getreten, sondern unter Condensation zu Oxalyl, C_2O_2 , wie diess aus den im Folgenden beschriebenen Zersetzungen zweifellos hervorgeht. Ich anticipire für den Körper vorläufig nur den ihm zukommenden Namen: *Oxalylthiosinnamin*.

Eigenschaften. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Unter Wasser erhitzt, schmilzt es meist früher zu öligen Tropfen, die aufgerührt zerstäuben und sich dann bald lösen. Trocken im Glasröhrchen schmilzt es zwischen 89 und 90°C . zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen sogleich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt, sublimirt die grösste Menge unverändert und es bleibt nur eine Spur kohligen Rückstands. Am Platinblech rasch erhitzt giebt es mit Flamme verbrennende Zersetzungsproducte und lässt wenig leichter Kohle.

Unter dem Mikroskop scheinen die oft zolllangen, aber dünnen Nadeln ziemlich platt zu sein, enden meist in eine lange, langsam sich verjüngende Spitze; bisweilen erscheint das Ende gespalten.

Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, wird von Chlorbaryum nicht im mindesten getrübt und giebt Niederschläge mit Silbersalz, Bleizuckerlösung, Baryumhydroxyd und anderen, aber diese Fällungen verändern sich sofort schon unter der Flüssigkeit oder sind schon von vornherein Zersetzungsproducte (s. unten).

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird die gelbe Lösung des Oxalylthiosinnamins farblos und giebt intensive Schwefelsäurereaction; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entfärbt sie sich ebenfalls und entwickelt langsaam Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit orangerother Farbe; Kalilauge bringt keine scheinbare Veränderung hervor.

Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Oxalylthiosinnamin.

Es wurde erwähnt, dass das Oxalylthiosinnamin stark sauer reagirt und im ersten Momente Niederschläge mit verschiedenen Metallsalzen giebt, die vielleicht Metallabkömmlinge des Oxalylthiosinnamins sind. Jedenfalls sind sie ausserordentlich unbeständig. Barytwasser giebt auch einen Niederschlag und dieser ist schon vom ersten Momente an das Zersetzungsproduct einer Reaction, die besonders schön und glatt abläuft.

Eine warme wässrige Lösung einer grösseren Menge von Oxalylthiosinnamin wurde mit Baryumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Es bildete sich ein reichlicher, vollkommen weisser, erst flockiger, aber bald sich absetzender Niederschlag, der mit luftfreiem Wasser gewaschen, abgepresst und getrocknet wurde.

Er hatte dann folgende Eigenschaften. In einem Proberröhr mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, entwickelt sich ein Gas, das mit blauer Flamme brannte; am Platinblech zum Glühen erhitzt, lief wie eine graue Wolke nur eine Spur einer Kohlung durch die Substanz, die dann mit verdünnten Säuren Kohlensäure entwickelte. Es sind diess für ein Oxalat unverkennbare Eigenschaften. Die Analyse bestätigte, dass der Körper reines Baryumoxalat war.

Analyse.

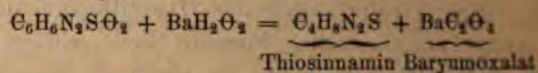
0,4185 Grm. Substanz gaben 0,3450 Grm. Baryumcarbonat.

Daher in 100 Th. :
56,8 p.C. Ba

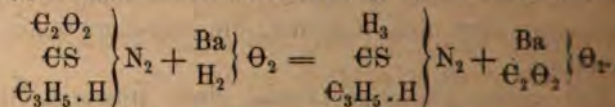
Baryumoxalat verlangt :
56,4 p.C. Ba

Die vom Baryumoxalat abfiltrirte farblose Flüssigkeit wurde, nachdem durch Kohlensäure das noch vorhandene Baryumhydroxyd ausgefällt worden war, im Wasserbade verdunstet: der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach einigen Stunden hatte man grosse farblose, bis auf den letzten Tropfen sich bildende Prismen, die schon durch das blosse Ansehen als Thiosinnamin, welches der Verfasser so oft unter den Händen hatte, erkannt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 67—68° C. und die wieder erstarrte Substanz nahm das charakteristische emailartige Ansehen an.

Demnach zerlegt sich das Oxalylthiosinamin unter dem Einflusse von Barytwasser:



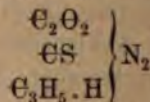
und die Reaction besteht in dem Herausholen der aus $(\text{CN})_2$ durch die Wasserelemente gebildeten Gruppe $\text{C}_2\Theta_2$, was in der typisch geschriebenen Gleichung leicht ersichtlich wird:



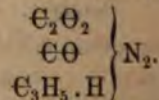
Einwirkung von Silbernitrat auf Oxalylthiosinamin.

Versetzt man die wässrige Lösung von Oxalylthiosinamin mit Silbernitrat, so erhält man einen eigelben voluminösen Niederschlag, der aber schon selbst bei gewöhnlicher Temperatur und unter der Flüssigkeit nach sehr kurzer Zeit missfarbig, braun und endlich nach längerem Stehen oder Erwärmen schwarz wird und nun aus Schwefelsilber besteht.

Der Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff



geht dabei über in Oxalylcarbonylallylharnstoff:



Hat man die Entschwefelung unter Erwärmung vorgenommen und vom Schwefelsilber abfiltrirt, so scheiden sich aus der nun farblosen Lösung eine Zeit lang aus sehr feinen weissen seideglänzenden Nadelchen bestehende kleine Krystallgruppen aus, die sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lassen und ein Silberderivat des entschweiften Oxalylthiosinamins darstellen.

Analyse.

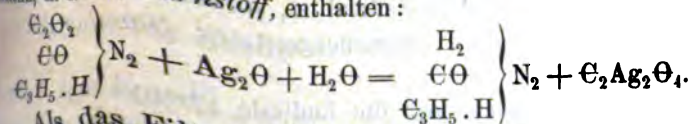
0,1860 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0765 Grm. Silber oder 41,13 p.C.

Oxalylallylharnstoffsilber, $\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{Ag})\text{N}_2$, verlangt 41,37 p.C. Silber.

Man sieht in den beiden Körpern, dem Oxalylthiosinamin und dem Oxalylallylharnstoff hat das noch eine typische Wasserstoffatom in Folge der Nähe so negativer Radicale C_2O_2 und $\text{C}\Theta$ respective $\text{C}\Theta$) das Bestreben, sich gegen Metall auszutauschen; während jedoch innerhalb des geschwefelten Körpers bald der Schwefel die Affinität zum Metall erringt, ist die Silberverbindung des (schwefelfreien) Oxalylallylharnstoffs beträchtlich beständiger.

Aber auch dieser Körper erleidet ziemlich leicht eine weitere Spaltung, die ganz der vom Baryumhydroxyd erzeugten entsprechend abläuft. Hat man nämlich einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat zum Oxalylthiosinamin gesetzt und gekocht, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber filtrirten Flüssigkeit ein weisser, schwerer pulveriger Niederschlag, dessen Menge sich langsam vermehrt. Dieser Körper ist ein Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft, mit Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxyd entwickelt, kurz alle Eigenschaften des Silberoxalats zeigt.

Die von ihm getrennte Flüssigkeit muss nothwendig die dem Thiosinamin entsprechende, aber schwefelfreie Substanz, d. i. *Allylharnstoff*, enthalten:

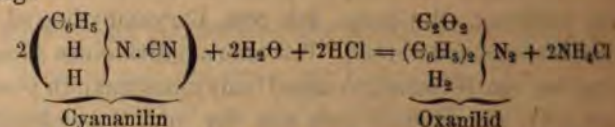


Als das Filtrat vom Silberoxalat langsam verdunstet wurde, schieden sich bald farblose Prismen ab, die von der silberhaltigen Mutterlauge abgepresst und aus warmem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie waren auch in Alkohol löslich und ihr Schmelzpunkt lag bei 141° C. Hofman und Cahours, die Entdecker des Allylharnstoffs (mir liegt nur der Auszug der Abhandlung in Gmelin, Suppl., I. Abtheil., p. 564 vor) scheinen den Schmelzpunkt nicht angegeben zu haben.

Durch diese Zerlegungen mit Baryumhydroxyd und Silbernitrat ist die Natur des Oxalylthiosinamins (= Oxalylsulfo-carbonylallylharnstoff) festgestellt. Die Einlagerung des

Oxalyls in das Thiosinnamin durch die Condensation des Kohlenstoffs der beiden Cyan-Atome ist nicht ohne Interesse; man kennt zwar die Bildung von Oxalsäure neben mehreren anderen Producten in wässeriger Blausäure, aber ein wohlverfolgter synthetischer Aufbau ist in dieser Art meines Wissens nur einmal in der Literatur angegeben.

Es betrifft die Einwirkung von Säuren auf das Cyananilin, welche Hofmann *) studirt hat. Cyananilin, $C_6H_5N \cdot CN$, giebt mit warmer Salzsäure unter Austritt von Salmiak (oder salzsaurem Anilin) die Anilide des Oxalyls. Die Gleichung:



entspricht in ihren Austauschwerthen vollkommen der oben für die Bildung des Oxalylthiosinnamins gefundenen, wenn man statt 2HCl einmal Schwefelsäure nimmt.

Es lässt sich natürlich auch das Oxalylthiosinnamin eben so gut als ein Oxamid und zwar als *Sulfocarbonylallyloxamid* ansprechen; da jedoch, wie die beiden Zerlegungen lehrten, das Oxalyl dem Sulfocarbonyl (respective Carbonyl) gegenüber das minder stabile Radical ist, so scheint die Bezeichnung des Körpers als zusammengesetzter *Harnstoff* die zusageudere.

Man kann auch noch die Radicale Phenyl und Toluyl einführen und erhält entsprechende und hübsch gebildete Körper; mit ihrer Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

LXIV.

Ueber das Spectrum der Bessemer-Flamme.

Angeregt durch die Mittheilungen Lielegg's über diesen Gegenstand giebt Watts (Phil. Mag. [4] 34, No. 232, p. 437) einige Notizen über gleichartige Versuche, die er in Ansehluss

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 66 und 73.

an die von Roscoe auf dem Eisenwerk von J. Brown & Co. in Sheffield angestellten, seinerseits auf dem Werk zu Crewe und nachher in Glasgow weiter fortgesetzt hatte.

Roscoe beobachtete in dem überaus leuchtenden Spectrum beim Bessemerprocess ganz unzweideutig die Natron-, Kali- und Lithionlinien, begleitet von einer grossen Anzahl heller und schwarzer Linien, später setzte er unter diesen die Anwesenheit der Linien von Kohlenstoff, Eisen, Wasserstoff und Stickstoff fest. Der praktische Werth dieser Beobachtungen gipfelte darin, dass man den Punkt der Entkohlung des Eisens besser mit dem Spectroskop genau feststellen konnte, als aus dem Ansehen der Flamme selbst, was bisher geschah.

Der Vf. fügt nun aus seinen Beobachtungen Folgendes hinzu: wenn das Gebläse angelassen ist, nimmt man im Beginn nur ein continuirliches Spectrum wahr; in 3—4 Minuten leuchtet die Natronlinie auf und dauert an, dann erscheinen eine ungeheure Menge Linien, theils fein und hell, theils intensiv schwarz. Die Entkohlung ist deutlich markirt durch das Verschwinden fast aller schwarzen und der meisten hellen Linien. Bemerkenswerth ist das Spectrum durch die gänzliche Abwesenheit von Linien im brechbarsten Theil, es reicht kaum über die Fraunhofer'sche *b* hinaus. Jedes helle Band erscheint als aus einer grossen Zahl feiner Linien zusammengesetzt.

Dass unter den intensiv schwarzen Linien mehrere Absorptionslinien sein würden, war von vornherein wahrscheinlich, namentlich für die des Eisens, der Kohle und des Kohlenoxyds etc., aber die meisten der Linien sind bis jetzt unaufgeklärt geblieben.

Der Vf. hatte seine Versuche so eingerichtet, dass er in dem halben Gesichtsfeld seines Spectroskops die Bessemerflamme, in dem anderen halben Spectra willkürlicher Art beobachtete, um die Coincidenz zu constatiren. So z. B. bildete er ein Spectrum von Kohlenoxyd im Vacuo bei elektrischer Entladung, ein anderes von überspringenden elektrischen Funken zwischen Silberpolen und Eisenpolen in Luft, ferner von Eisenpolen in Wasserstoff, ein Kohlenspectrum

(Knallgasgebläse aus Leuchtgas und Sauerstoff), endlich Solarspectrum.

In allen diesen Versuchen wurden nur wenige Veränderungen beobachtet mit dem Bessemerspectrum. Die Natron- und Lithionlinien waren stets deutlich da, die feinen Eisenlinien und das rothe Band des Wasserstoffs schien als schwarzes.

Wenn die fertige Portion Bessemereisen abgelassen wird, dann eine gewisse Menge Spiegeleisen hinzuzulassen wird, erhebt sich eine mächtige Flamme, welche zwar weilen das gewöhnliche Spectrum der Bessemerflamme, meistens aber ein ganz anderes giebt. Es ähnelt dem gewöhnlichen Kohlenspectrum, ist aber von ihm doch wesentlich verschieden. Denn das Kohlenspectrum hat die stärksten Linien im wenigst brechbaren Theil, das Spectrum des Bessemer Eisens umgekehrt.

Vergleicht man die Zeichnung des Spectrums der Bessemerflamme mit der Bessemerflamme, so enthalten sie dieselben Linien, aber beide sehen ganz verschieden aus, weil die relative Helligkeit der Linien ganz verschieden ist.

Der Vf. schliesst: es ist kein Zweifel, dass die stärksten Linien des Bessemer-Spectrums dem Kohlenstoff in einer oder der anderen Form angehören, wahrnehmbar dem glühenden Kohlengas. Versuche haben schon gezeigt, dass 2 ganz verschiedene Spectra des glühenden Kohlens existiren, deren jedes beträchtlicher Modificationen in der Entstehung neuer Linien fähig ist, je nachdem die Bedingungen in der Temperatur oder in der Art der Erzeugung des Spectrums vorgenommen werden. Möglicherweise giebt das Bessemerspectrum ein drittes Kohlenstoffspectrum, unter anderen Umständen als die gewöhnlichen Kohlenspectra erzeugt, und die intensiv schwarzen Bänder kommen vielleicht auf Rechnung des Contrastes des grossen Glanzes der Linien und sind keine Absorptionsbänder.

LXV.

Molybdänsaure Salze und Fluoxymolybdate.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. 95, 136) giebt M. Delafontaine weitere Resultate von seinen Untersuchungen über Molybdänverbindungen (Arch. d. scienc. Bibl. univers. Nov. 1867), in deren Formeln das Atomgewicht des Molybdäns = 92 beibehalten ist.

Molybdänsaures Rubidium, $\text{Rb}_2\text{O}(\text{MoO}_3)_3 + 2\text{aq.}$ Beim Schmelzen des Rubidiumcarbonats mit überschüssiger Molybdänsäure entsteht ein Glas, welches krystallinisch erstarrt und sich ganz in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende sechsseitige Prismen aus, deren Zusammensetzung der Vf. durch den Kohlensäureverlust ermittelte, welchen eine gewogene Menge reines Natroncarbonat beim Schmelzen mit ihnen erlitt. Sie gaben obige Formel, nachdem die Krystalle zuvor entwässert waren. 1,393 Grm. verloren 0,067 Wasser und entwickelten 0,154 Kohlensäure.

Neutrales Lithionsalz, $5(\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3) + 2\text{aq.}$, übereinstimmend mit Rammeisberg. Ein anderes Hydrat, $3(\text{Li}_2\text{O}, \text{MoO}_3) + 8\text{aq.}$, wurde in zierlichen durchsichtigen Krystallen eines der schief rhombischen Systeme erhalten.

Das saure Natronsalz, aus den betreffenden Aequivalenten zusammengeschmolzen und aus Wasser krystallisirt, soll nach den gewöhnlichen Angaben aus $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{MoO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ bestehen. Der Vf. erhielt aus ziemlich concentrirter Lösung sechsseitige verwitternde Tafeln von Zenker's Salz, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 + 22\text{aq.}$, und aus der Mutterlauge neutrales Salz. Es scheint sich also mit Wasser eine Zersetzung des zweifach sauren Salzes einzuleiten.

Das Thalliumsalz stimmt mit Oettinger's Beschreibung überein. Es ist wasserfrei.

Das Magnesiumsalz, $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 5\text{aq.}$, mit Struve's Angaben übereinstimmend, bildet glänzende durchsichtige Prismen des schief rhombischen Systems (?).

Wenn man seine Lösung der freiwilligen Verdunstung

überlässt, so entsteht auf den Gefässrändern eine Effloreszenz in der Flüssigkeit aber setzen sich Nadeln ab, die an den Rändern matt werden. Sie hatten mehr Wasser, nahezu mit $\text{MoO}_3 + 7\text{aq.}$ übereinstimmend.

Fluoxymolybdate. Bekanntlich erhielt Berzelius diese Verbindungen durch Auflösen molybdänsaurer Salze in Fluorwasserstoffsäure. Ihre Krystallform lehrte den Isomorphismus derselben mit den Fluostannaten, Fluotitanaten und Fluoruranen der entsprechenden Basen kennen.

Es giebt ausser den neutralen auch saure Verbindungen dieser Art und diese sind verwitternd, während erstere beständig sind.

Neutrales Kalium-Molybdänoxyfluorür, $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, gleicht dem entsprechenden Fluoxyniobat, Fluoxywolframat und Fluotitanat. Es bildet kleine durchsichtige sechsseitige Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems, welche bei 100° ihr Wasser verlieren und grau werden, in der Rothgluth schmelzen und dabei allmählich sich ganz in molybdänsäure Kali umwandeln. Dieses Verhalten benutzte der Analyst zur quantitativen Analyse.

Löst man dieses neutrale Salz oder besser eines der Kaliummolybdate in Fluorwasserstoffsäure auf und dampft ein, so scheiden sich durchsichtige seideglänzende Prismen einer sauren Verbindung, $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 + \text{MoO}_2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus. Diese schmelzen langsam und verhalten sich in der Rothgluth gleich dem neutralen Salz.

Natrium-Molybdänoxyfluorür, $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 + \frac{1}{2}\text{aq.}$, bildet krystallinische Krusten, merklich löslicher als das entsprechende Kaliumsalz, sonst im Verhalten in Glühhitze dem Kaliumsalze ähnlich.

Rubidium-Molybdänoxyfluorür, $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in seideglänzenden Nadeln aus dem oben beschriebenen Rubidiummolybdat bereitet. Die Krystalle schmelzen und verlieren beim Glühen alles Fluor, aber auch die Hälfte des Molybdäns als Fluorür, denn der Rückstand besteht aus dem neutralen Rubidiummolybdat.

Das *Ammonium-Molybdänoxyfluorür*, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, ist viel löslicher als das Kaliumsalz und krystallisiert

schönen, dem letzteren isomorphen Tafeln. Im offenen Tiegel erhitzt, schmelzen sie teigig und entwickeln Dämpfe von Molybdänfluorür und Fluorwasserstoff, der Glührückstand ist blau und wird später weiss. [Die obige Formel scheint nur eine Annahme zu sein, denn der Vf. hat das Molybdän im Salz auf eine unsichere Weise bestimmt, nämlich durch Behandeln mit Schwefelsäure, darnach mit Ammoniak, zuletzt durch Glühen.]

Eine saure Verbindung, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, die man aus der vorigen mit überschüssiger Flusssäure erhält, bildet kleine allmählich matt werdende gradrhombische Prismen, dem entsprechenden Fluoxywolframat isomorph, die sich leichter als das neutrale Salz lösen, beim Glühen zum Theil verdüchtigen und einen blauen oder braunen Rückstand hinterlassen.

Thallium-Molybdänoxyfluorür, $\text{Tl}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 + \text{aq.}$, scheidet sich bei Wechsellösersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit Thalliumsulfat als käsiger Niederschlag aus, der beim Erhitzen sich meist wieder löst und dann als krystallinisches Pulver ausfällt. Durch Auflösen des neutralen Thalliummolybdats in Flusssäure erhält man abgeplattete strohgelbe Prismen, wenig löslich in Wasser und in der Rothgluth schmelzend. Geröstet hinterlassen sie ein Email von neutralem Thalliummolybdat.

Lithium- und Magnesium-Verbindungen konnten nicht krystallisirt erhalten werden, dagegen leicht die der Magnesia-Reihe, welche in trockener Luft beständig sind.

Das neutrale Zinksalz, $\text{ZnMoO}_2\text{F}_4 + 6\text{aq.}$, krystallisirt in hexagonalen Prismen, mit Combinationen von Rhomboëdern, isomorph mit dem Fluotitanat, -Zirkonat und Fluoxyniobat. Die Krystalle sind farblos, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und zersetzen sich geglüht in Zinkmolybdat, jedoch nicht ohne Verlust an etwas Molybdän.

Das Cadmiumsalz, $\text{CdMoO}_2\text{F}_4 + 6\text{aq.}$, dem vorigen isomorph, bildet grössere Krystalle, glänzend und genau messbar. Sehr löslich in heissem Wasser, verwitternd, nicht ohne Zersetzung zu erhitzen, unschmelzbar.

Das Kobaltsalz, $\text{CoMoO}_2\text{F}_4 + 6\text{aq.}$, ebenfalls dem vorigen

isomorph, schiesst in langen, wenig glänzenden, dunkelrothen, unschmelzbaren und sehr leicht löslichen Prismen an. Auch sie zersetzen sich beim Glühen, unter Beibehaltung der Form, indem Kobaltoxyduloxyd bleibt. Sie sind positiv doppelt brechend.

Das isomorphe *Nickelsalz* bildet kleine grüne Krystalle.

Auch die Mangan-, Kupfer- und Kupfer-Ammonium-Verbindungen hat der Vf. in Krystallen gewonnen.

LXVI.

Ueber metallisches Niobium und Tantal.

Nachdem die Untersuchungen der Fluoniobate und Fluotantalate eine von der bisherigen Annahme ganz abweichende Zusammensetzung der Niob- und Tantalsäure ausser Zweifel gesetzt hatten, war es natürlich zu wissen wünschenswert, ob die betreffenden Metalle bei ihrer Oxydation die von der neuen Formel geforderte Zunahme an Sauerstoff aufweisen würden, dann wäre eigentlich erst direct der Beweis für die aus anderen Versuchen erschlossene procentige Zusammensetzung der beiden Säuren geliefert worden.

Marignac unternahm es daher, die dahin zielenden Versuche anzustellen und benutzte zur Darstellung der Metalle ganz sauerstofffreie Verbindungen, nämlich die Doppelfluortride des Kaliums, um der Entstehung des in Rose's Reductionsversuchen wahrscheinlich untergelaufenen Nioboxyduls zu entgehen (Archiv. des scienc. Fevr. 1868).

Die Reduction der Metalle gelingt am sichersten, wenn man Kaliumniobfluorid mit gleichem Gewicht saurem Fluorkalium zusammenschmilzt, das Gemisch pulvert und mit seines Gewichts fein zerschnittenen Natriums in geschmolzenen eisernen Tiegeln so lange unter einer Decke von Kochsalz schmilzt, bis die Natriumflamme nicht mehr sichtbar ist. Den Tiegelinhalt behandelt man mit kaltem oder heissem Wasser mehrere Tage lang und wenn keine Decantation wegen der bleibenden Suspension des feinen schwarzen Pulvers mehr

ausführbar ist, mit flusssäurehaltigem Wasser. Nur auf diese Art ist es möglich, das abgeschiedene Metall von gleichzeitig gebildeter Niobsäure nahezu zu befreien, freilich nur unter Aufopferung eines beträchtlichen Theils des Metalls, den die Flusssäure mit in Lösung führt.

Die Eigenschaften eines so gereinigten, nachher auf dem Filter ausgewaschenen Products sind folgende: ein dunkel-schwarzes (wenn in mässig hoher Temperatur), ein grauschwarzes Pulver (wenn in sehr hoher Temperatur die Reduction stattfand) von 6—6,6 spec. Gew., unangreifbar von verdünnten Säuren (HCl, N und S), ziemlich leicht oxydabel durch kochende concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Kalibisulfat, eben so leicht durch Flusssäure, kalt und concentrirt oder verdünnt und kochend. Auch kochende Kalilauge greift es an. Es ist luftbeständig und wird nur selten gegen 100° C., meist erst gegen die Rothgluth zu unter Erglühen oxydirt.

Merkwürdiger Weise stimmen alle diese Eigenschaften mit denen von Rose's Product überein, aber der Unterschied zeigt sich in der quantitativen Seite. Rose's Präparat vermehrte beim Glühen sein Gewicht um 21—22 p.C., das des Vfs. um 35—38 p.C. Und diese Zahl entspricht noch nicht einmal der wirklichen Aufnahme an Sauerstoff zu Niobsäure, welche theoretisch 42,5 p.C. betragen sollte. Die Abweichung von der Theorie liegt in der noch anhaftenden Unreinigkeit des Niobmetalls. Indem nämlich das Product der Zersetzung ausgelaugt wird, wandelt sich der mit dem Natrium in Verbindung getretene Theil des Niobs in ein *Hydrür* um. Man sieht diess daran, dass im Beginn des Glühens eine bläuliche Flamme über dem Metall entlang läuft und dass sich dabei eine gewisse Menge Wasser bildet. Directe Versuche lieferten 0,9—1,26 p.C. H. Die Zusammensetzung NbH würde 1,06 p.C. verlangen und bei der Umwandlung in Niobsäure ihr Gewicht um 41 p.C. vermehren.

In dunkler Rothgluth veränderte diess Niobhydrür, im Wasserstoffstrom geglüht, sein Gewicht so wenig wie seine Eigenschaften, im Windofen bei sehr hoher Temperatur sinterte es zusammen, vermehrte sein spec. Gew. von 6,15

auf 7,37 und wurde ein wenig mehr grau, aber es hatte sich auch ein wenig oxydirt, da wahrscheinlich der Wasserstoff nicht ganz luftfrei war.

Man ersieht aus Allem diesen, dass die Zusammensetzung der Niobsäure jedenfalls nicht nach H. Rose's Daten angenommen werden darf, sondern dass das Metall ganz nahe mit den Zahlen, welchen die Formel $Nb\Theta_3$ erfordert, übereinstimmend den Sauerstoff aufnimmt.

Andere Methoden der Reduction des Kaliumfluoniobats führten zu keinem reinern und zu Zeiten zu gar keinem Niob. Magnesium zersetzt das Doppelfluorid unter Explosion, Zink gar nicht und mit Zusatz von Natrium sehr ungünstig, Eisen sehr unvollständig und Aluminium liefert damit eine bestimmte Verbindung, die man durch Erhitzen von 1 Th. des Fluorids mit $1\frac{1}{2}$ Aluminfeile in einem Kohlentiegel bei Eisenschmelzhitze gewinnt.

Niobaluminium, durch kalte Salzsäure gereinigt, bildet ein krystallinisches, eisen-platingraues glänzendes Pulver von 4,45—4,52 spec. Gew., welches sich nur langsam und unvollkommen beim Glühen oxydirt, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird, in kochender Salzsäure oder Schwefelsäure sich langsam zersetzt und sehr leicht in Flusssäure mit brauner Farbe sich löst. Am besten zerlegt man die Verbindung durch Schmelzen mit viel Kalibisulfat und so gab sie Zahlen, die mit der Formel $NbAl$, nahe übereinstimmen und aus denen zugleich erhellt, dass Niobmetall bei seiner Umwandlung in Säure 42,5 p.C. Sauerstoff aufnimmt.

Es wurden erhalten:

aus 0,549 Legirung	{	0,413 $Nb\Theta_3$ = 0,2897 Nb, d. h. 100 Nb
		nehmen auf 42,7 Θ (abgerechnet
		das Silicium),
aus 0,726 Legirung	{	0,007 $Si\Theta_2$ = 0,0032 Si,
		0,481 $Al\Theta_3$ = 0,2564 Al;
		0,553 $Nb\Theta_3$ = 0,3879 Nb, d. h. 100 Nb
		nehmen auf 41,9 Θ ,
		0,008 $Si\Theta_2$,
		0,624 $Al\Theta_3$ = 0,3326 Al.

Zersetzt man *Kaliumtantalfuorid* durch Alumin und verfährt wie vorhin, so erhält man ein glänzendes eisengraues Pulver von 7,02 spec. Gew. von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung $TaAl_3$.

Obwohl diese Versuche nichts Genaueres über die Eigenschaften des reinen Niobs und Tantals aussagen, so scheinen diese doch dem Silicium am nächsten zu stehen, und dennoch haben die hauptsächlichsten Verbindungen dieser drei durchaus nicht dieselbe Constitution. Während das Silicium vierwerthig ist, sind Tantal und Niob fünfwerthig. Daraus leuchtet der Schluss ein, dass die jetzt häufig beliebte Anordnung der Elemente nach ihrer Werthigkeit zu einem durchaus nicht natürlichen System führen würde.

LXVII.

Ueber das Vanadin.

Die jetzt vorhandenen analytischen Thatsachen und eine Anzahl neuer haben H. Roseoe bewogen, die bisherigen Annahmen über die Constitution der Vanadinverbindungen zu verwerfen und die Formeln umzugestalten (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 97, p. 220.)

Schon seit der Entdeckung des mit dem Apatit und Pyromorphit isomorphen Vanadinit hat die Zusammensetzung der Vanadinsäure $= \bar{V}$ ($V = 68,5$) Bedenken erregen müssen und diese steigert sich, als Czudnowitz beobachtete, dass beim Schmelzen von kohlensaurem Natron mit Vanadinsäure stets 3 At. Kohlensäure ausgetrieben werden, da gewöhnlich die Säuren in solchem Fall ihre normalen Salze zu bilden pflegen.

Der Vf. beseitigt nun diese Bedenken dadurch, dass er dem Vanadin ein anderes Atomgewicht zutheilt, dass er die Säure mit 5 At. Sauerstoff ausstattet und ihre Salze gleich denen der Phosphorsäure in normale dreibasige, in zweibasige und einbasige eintheilt und dass die anderen Oxydationsstufen, deren er 4 namhaft macht, in folgender Weise substituirt sind (Sauerstoff $\Theta = 16$).

Neues Atomgewicht des Vanadins = 51,2

	Atomgewicht
Vanadinmonoxyd, $V\Theta$	67,2 = Vanadyl
Vanadinsesquioxyd, $V_2\Theta_3$	150,4
Vanadinbioxyd, $V\Theta_2$	83,2
Vanadinsäure, $V_2\Theta_5$	182,4

Dazu gesellen sich von dem Vf. neu dargestellt, res untersucht

- 1) Vanadinoxychlorid, $V\Theta Cl_3$ (Vanadinoxytrichlorid oder Vanadyltrichlorid)
- 2) " " $V\Theta Cl_2$ (Vanadinoxybichlorid, Vanadylbichlorid)
- 3) " " $V\Theta Cl$ (Vanadinoxymonochlorid, Vanadylmonochlorid)
- 4) " " $V_2\Theta_2 Cl$ Divanadylmonochlorid.

Die vanadinsäuren Salze zerfallen in

- 1) normale, $R_3V\Theta_4$; 2) Bivanadate, $2(RV\Theta_3) + V_2\Theta_5$ oder vielleicht $R_4V_2\Theta_7 + 3V_2\Theta_5$; 3) Metavanadate, $RV_2\Theta_6$.

Die Gründe für diese Annahmen liegen in Folgendem:

Die Grundlagen, auf denen Berzelius das Atomgewicht der Vanadinsäure feststellte, bestanden in der Ermittlung des Sauerstoffverlustes bei der Reduction der Säure zu Suboxyd und in der Bestimmung der Menge Säure, die beim Glühen des Suboxyds in Chlor hinterbleibt, während Vanadinchlorid überdestillirt. Die letztere Reaction drückt sich in den alten Atomgewichten so aus: $3\bar{V} + 6Cl = \bar{V} + 2VCl_3$.

Dieser Calcul ist aber darin falsch, dass das Ueberdestillirende nicht Chlorid, sondern ein Oxychlorid ist und damit fällt die Richtigkeit des Atomgewichts. Was daher Berzelius für Metall annahm, war noch eine Sauerstoffverbindung, in dem Verhältniss von 51,2 Th. Vanadin auf 16 Th. Sauerstoff und diese Verbindung nennt der Vf. Vanadyl, entsprechend Peligot's Uranyl.

Die Sache steht gegenwärtig nun so: wenn Vanadinsäure durch Wasserstoff partiell reducirt wird, so besteht das Reducirte aus dem Sesquioxyd und wenn man die von Berzelius erhaltenen Zahlen für die angewandte Menge Säure und die erhaltene Menge Sesquioxyd bei Berechnung des

Atomgewichts zu Grunde legt, so bekommt man, indem V_2O_5 zu V_2O_3 wird, als Mittelzahl für das Atomgewicht des Vanadins 51,37.

Der Vf. hat aber auch noch auf andere Weise diese Zahl zu ermitteln gesucht, indem er das Oxytrichlorid, $V\text{OCl}_3$, analysirte. Daraus ergab sich die Zahl 51,05 und das Mittel aus dieser und der vorigen Zahl stellt sich auf 51,21, welche er als Atom des Vanadins annimmt.

Was nun die oben aufgezählten Sauerstoffverbindungen betrifft, so theilt der Vf. darüber Folgendes mit:

Das *Monoxyd* oder *Vanadyl*, $V\text{O}$ oder V_2O_2 , ist ein graues metallglänzendes Pulver, welches ein noch grösseres Vereinigungsbestreben mit Sauerstoff besitzt, als Uranyl. Man erhält es, wenn man das Oxytrichlorid mit Wasserstoff über rothglühende Kohle leitet.

In Lösung befindet sich dieses Oxyd, wenn schwefelsaure Vanadinsäure mit Zink, Cadmium oder Natriumamalgam behandelt wird. Nach dem die Flüssigkeit alle Schattirungen von Blau und Grün durchlaufen und dauernd lavendelfarbig geworden, enthält sie ein Salz des Monoxyds, welches Indigo bleicht und überaus gierig Sauerstoff aufnimmt. Wenn 100 Th. Vanadinsäure in Monoxyd übergehen, so verlieren sie 26,53 Sauerstoff (die Rechnung von V_2O_5 zu V_2O_2 verlangt 26,3) und sie werden durch Chamäleon wieder in die Säure übergeführt. Durch solche Titirung sind die eben angeführten Zahlen erlangt worden.

[Diese Angaben stehen im Widerspruch mit denen Czudnowitz's, welcher (Pogg. Ann. 120, 36) ausdrücklich betont, dass schwefelsaure Vanadinsäurelösung durch Wasserstoff im statu nascendi nur zu dem grünen Sesquioxyd reducirt wird. D. Red.]

Wenn die neutrale lavendelfarbige Lösung einige Zeit an der Luft steht, so wird sie dunkelchocoladebraun, wenn sie dauernd in saurer Lösung mit Sauerstoff behandelt wird, so wird man die freie Säure und enthält dann das Bioxyd; neutralisirt man die freie Säure durch Zink, so nimmt die Lösung eine braune Farbe an und diese verändert sich durch Säuren in Grün, welches den Gehalt an Sesquioxyd bekundet.

Das *Vanadinsesquioxyd*, V_2O_3 , ist das schwarze Pulver, welches beim Rothglühen der Vanadinsäure im Wasserstoff entsteht und von Berzelius Suboxyd genannt wurde. Noch heiss an die Luft gebracht, verglimmt es zu Säure, bei mittlerer Temperatur nimmt es langsam Sauerstoff auf und wird zu Bioxyd. Für sich ist es in Säuren unlöslich, aber es geht in Lösung, wenn es sich durch Einwirkung von Magnesium auf schwefelsaure Vanadinsäure bildet. Die Farbe der Lösung ist grün. 100 Th. Vanadinsäure verlieren dabei 17,7 Sauerstoff (berechnet 17,5). Die Lösung des Sesquioxyds entsteht auch, wenn das lavendelfarbige Monoxyd eine theilweise Oxydation erleidet. — Durch Chlor zersetzt sich das Sesquioxyd so: $3(V_2O_3) + 6Cl_2 = V_2O_6 + 4(VOCl_3)$.

Das *Vanadinbioxyd*, VO_2 , ist das von Berzelius Vanadin-oxyd genannte. Man erhält es in blauen schimmernden Krystallen, wenn das Sesquioxyd Sauerstoff absorbiert. In Lösungen führt es die hellblaue Farbe und entsteht, wenn man schwache Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff etc. auf Vanadinsäure wirken lässt. Man erhält es auch, wenn Luft durch die Lösung des Monoxyds geleitet wird, bis eine dauernd blaue Farbe eingetreten. Die Vanadinsäure verlor, als sie in diess Oxyd überging, 9,03 p.C. (die Rechnung verlangt 8,75). [Ebenfalls im Widerspruch mit Czudnowitz a. a. O. p. 39. D. Red.]

Die *Vanadinsäure* ist in ihren Eigenschaften hinlänglich bekannt. Ihre Salze sind die oben erwähnten. Am gewöhnlichsten kommen die Metavanadinate vor, z. B. Ammoniak-salz, NH_4VO_3 , Barytsalz, BaV_2O_6 ($Ba = 137$). Die Bivanadate sind wasserfreie Salze, das Hauer'sche Natronsalz = $2(NaVO_3) + V_2O_5$. Darüber wird der Vf. später mehr mittheilen.

Von den *Oxychloriden* des Vanadins hat der Vf. 4 Verbindungen beschrieben. Das reine Chlorid, V_2Cl_5 , scheint noch nicht aufgefunden zu sein.

Das *Oxytrichlorid*, $VOCl_3$, ist eine citronengelbe Flüssigkeit, nach Berzelius' Verfahren bereitet, welche mit Wasserstoff über rothglühende Kohle geleitet Kohlenoxydgas, mit Magnesium Magnesia, mit Natriumamalgam Natron und end-

lich mit Wasserstoff im rothglühenden Rohr Vanadinesquioxid giebt. Sein spec. Gew. ist 1,841 bei 14,5°, Dampfdichte = 6,108, Siedepunkt 126,7° unter 767 Mm. B.

Seine Zusammensetzung war

		Atomgew.	Ber.
V	29,58	51,2	29,55
Cl	61,27	106,11	61,24
O	—	16	9,21

Das Vanadylbichlorid, $V\Theta Cl_2$, ist ein hellgrünes Krystallpulver, welches aus dem vorigen durch Zink bei 400° in zugeschmolzenen Röhren sich bildet. Spec. Gew. = 2,88. Unlöslich in Wasser, zerfließt es dennoch nach langer Zeit an der Luft und löst sich leicht in Säuren.

Zusammensetzung

		Ber.
V	37,58	37,13
Cl	50,73	51,27
O	—	11,60

Das Oxymonochlorid, $V\Theta Cl$, ist ein braunes leichtes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es bildet sich durch Einwirkung des Wasserstoffs auf Vanadoxytrichlorid in Rothgluth. Zusammensetzung

		Ber.
V	50,21	49,96
Cl	34,53	34,45
O	—	15,59

Das Divanadylmonochlorid, $V_2\Theta_2Cl$, welches unter denselben Bedingungen wie das vorige entsteht, trennt man von letzterem durch Schlämmen. Es ist ein schweres glänzendes dem Musivgold ähnliches Pulver. Zusammensetzung

		Ber.
V	61,69	60,37
Cl	18,93	18,82
O	—	20,81

Vanadinstickstoff, VN, ein graues luftbeständiges Pulver, erhält man durch Erhitzen des Ammoniumoxychlorids (?) in Ammoniakgas bis zur Weissgluth. — Eine andere Verbindung, VN_2 , erhält man nach Uhrlaub als schwarzes Pulver.

Diese beiden Verbindungen sind ein weiteres Zeugniß für die Richtigkeit des neuen Atomgewichts und werden den

Ausgangspunkt zu bilden haben für das Studium der Eigenschaften des Metalls und seiner Halogenverbindungen.

Das Material zu seinen Versuchen gewann der Vf. aus einer grossen Quantität eines Kalkniederschlags, der bei der Verarbeitung von einem armen Kobalterz aus der Mottramgrube in Cheshire erhalten war. Derselbe enthielt fast 2 p.C. Vanadin und hauptsächlich Arsen, Eisen, Blei, Kupfer, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Nach Erhitzen mit Kohle, darauffolgendes Rösten und Schmelzen mit Natron bildete sich mit Wasser eine Lösung, die mit Schwefelwasserstoff eine reiche Fällung und eine blaue Lösung gab. Letztere mit Ammoniak neutralisirt, gab einen Niederschlag von Vanad-Ammoniak oxyd, der mit Salpetersäure oxydirt, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und in krystallisirtes vanadinsaures Ammoniak übergeführt wurde. Dieses krystallisirte man um, röstete es, löste es wieder in Ammoniak und erhielt es so rein. Besonders schwierig ist die Abscheidung der Phosphorsäure, welche in geringster Menge die Reduction der Säure im Wasserstoff verhindert.

Das Vanadin findet sich in den Kupferlagerstätten des unteren Keupersandsteins bei Alderley Edge und Mottram St. Andrews in Cheshire.

LXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze.

Von

Rammelsberg.

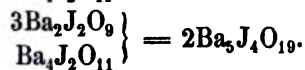
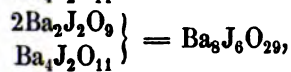
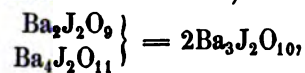
(Fortsetzung und Ergänzung der früheren Abhandlung.
Dies. Journ. 108, 278.)

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1868.)

Ueberjodsaures Ammoniak. Auch hier giebt es zwei Salze. Aus einer freien Ueberjodsäure enthaltenden Auflösung krystallisirt das normale Salz AmJO_4 in schönen viergliedrigen Combinationen zweier Quadratoktaëder, vollständig isomorph mit dem Natron- und dem orangerothen Silbersalze, vielleicht der erste Fall, wo ein Ammoniaksalz nicht mit dem ent-

sprechenden Kalisalze, sondern mit dem Natronsalze isomorph ist. Es ist schwer löslich, wasserfrei und reagirt sauer. Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so erhält man halb-überjodsaures Ammoniak, $\text{Am}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{aq.}$, dessen Krystalle sechsgliedrig-rhomboëdrisch (optisch einaxig), und isomorph mit denen des gelben Silbersalzes, $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{aq.}$, sind.

Ueberjodsaurer Baryt. Während das auf directem Wege selbst bei überschüssiger Säure oder durch Wechselerzsetzung sich krystallinisch abscheidende Salz *halb-überjodsaurer Baryt*, $\text{Ba}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ist, theils wasserfrei, gewöhnlich aber mit 7aq. , existirt das normale Salz nur in Auflösung, und wird durch Wasser in ähnlicher Art wie das Silbersalz zersetzt. Versetzt man eine Auflösung von halb-überjodsaurem Baryt in Salpetersäure mit Ammoniak, so entsteht ein starker gelatinöser Niederschlag, der sämmtlichen Baryt, jedoch nur einen Theil der Säure enthält und mithin ein basischeres Salz ist. Die Zusammensetzung dieses amorphen Körpers ist ungemein schwer zu ermitteln; directe und indirecte Methoden haben das Atom-Verhältniss $\text{J}:\text{Ba}$ theils $= 3:4$, theils $= 4:5$, selbst $= 2:3$, ergeben; im ersten Fall wäre es ein *Dreiachtel-*, im zweiten ein *Zweifünftel-*, im letzten ein *Drittel-Hyperjodat*. Vielleicht ist es ein Gemenge von Halb- und Viertelhyperjodat in schwankenden Verhältnissen, so dass



Ich behalte mir noch weitere Versuche hierüber vor.

Ausserdem existirt noch das *Fünftel-Hyperjodat*, $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_{12}$, dessen Bildung und Erhaltung in hoher Temperatur ich früher beschrieben habe. Die salpetersaure Auflösung giebt mit Ammoniak den oben erwähnten gelatinösen Niederschlag, während ein Theil des Baryts in das Filtrat übergeht.

Ueberjodsaurer Strontian. Hier ist es mir gelungen, das normale Salz, SrJ_2O_8 , in grossen, anscheinend eingliedrigen Krystallen mit 6aq. zu erhalten, die sich in Wasser klar lösen.

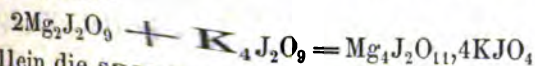
Das *Halb-Hyperjodat* ist als krystallinischer Niederschlag = $\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 4\text{aq.}$ Die basischeren Salze entsprechen ganz denen des Baryums.

Ueberjodsaurer Kalk. Das *normale* Salz ist so leicht löslich, dass es nicht gut frei von beigemengter Säure erhalten werden konnte. Das durch Fällung entstehende *Halb-Hyperjodat* ist $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 9\text{aq.}$, das durch Ammoniak gefällte ergiebt 4Ca gegen 3J .

Ueberjodsaure Magnesia. Aus der Auflösung von Magnesiacarbonat in Ueberjodsäure setzt sich beim Verdunsten zuerst das *Halb-* dann *normales* Salz in kleinen, nicht genau bestimm- baren Krystallen ab. Das letztere ist $\text{MgJ}_2\text{O}_8 + 10\text{aq.}$, je- der *normale* Krystall enthält $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9 + 15\text{aq.}$ Wird die Säure mit Magnesia ab- gesättigt, so scheidet sich sofort ein schwerlösliches krystalli- nes Pulver aus, welches das *Viertel-Hyperjodat*, $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$, ist, und in der Regel 9aq. enthält. Alle diese Salze geben beim Erhitzen Jod und Sauerstoff und hinterlassen MgO und ein wenig MgJ_2 .

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten eines neutralen Magnesiumsalzes (Bittersalz) zu den Hyperjodaten der Alkali- metalle. NaJO_4 giebt keinen Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird sauer und liefert beim Verdunsten $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$, oder nach näherndem Neutralisiren durch kohlensaures Natron eine Fällung von $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$. Ganz anders ist die Erscheinung bei Anwendung von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$. Diess erzeugt in Bittersalz eine starke Fällung, aber auch hier ist das Filtrat sauer. Aus diesem Filtrat scheidet sich unter günstigen Umständen Kali in Krystallen ab, und sind die Flüssigkeiten concentrirt, so mengt sich letzteres dem Niederschlage bei, falls man längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Solche Niederschläge enthalten, wenn sie kalt ausgewaschen sind, stets Kali, aber das Verhältniss $\text{K}:\text{Mg}$ ist variabel, und der Kaligehalt um so geringer, je verdünnter die Fällung stattfand. Bei der grossen Schwerlöslichkeit von KJO_4 lässt sich glauben, dass die Niederschläge ein Gemenge dieses Salzes mit einem reinen Magnesia-Hyperjodat seien, welches aus dem Grund der ziemlich zahlreichen Analysen das Viertel-Hyperjodat

jodat, $\text{Mg}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$, sein muss. Dass der Vorgang anders verläuft, als man erwarten sollte, dass nicht $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$ und ein neutrales Filtrat entstehen, hat wohl darin seinen Grund, dass $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ sich leicht in das schwerlösliche normale Salz verwandelt, und dass



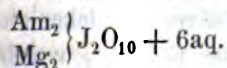
geben. Allein die saure Reaction der Flüssigkeit rührt nicht bloß von dem letzteren her, denn sie ist sehr bedeutend und tritt auch ein, wenn zu einem grossen Ueberschuss von Bitterich, dass das lösliche Salz $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$ sich auf Kosten von gewisse Menge Schwefelsäure frei wird, welche natürlich einen weiteren Zusatz von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ in KJO_4 überführt.

Man könnte allerdings diese Niederschläge auch als Doppelsalze von Halb-Hyperjodaten, von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und $\text{Mg}_2\text{J}_2\text{O}_9$, betrachten, die nur mit KJO_4 gemacht sein können. Dagegen spricht aber ihr Bestehen in sauren Flüssigkeiten und ihr Verhalten in der Glühhitze, insofern sie neben MgO nicht das O-haltige Product des $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$, sondern bloss KJ liefern.

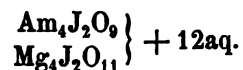
Ich habe des Wasser den geglaubt, diesen Niederschlägen durch kochen-
dings löste sich den ganzen K-Gehalt entziehen zu können. Aller-
der, dass ein Salz, welches ursprünglich $\text{Mg} : \text{K} = 2 : 3$ At.
enthält, nach der Behandlung mit Wasser das Verhältniss
4 : 3 zeigte, oder dass, bei gleicher Menge Mg , die Mengen
von K und J auf die Hälfte reducirt waren. Das Ganze er-
scheint nun entweder als *Achtel*-Hyperjodat von Mg mit KJO_4 ,
oder als Viertel-Hyperjodat mit KJO_4 und $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$.

Auch diese für die Geschichte der überjodsauren Salze
wichtigen Vorgänge erfordern noch weitere aufklärende
Arbeiten.

Die saure Auflösung der reinen Hyperjodate von Mg wird
Ammoniak gefällt; der Niederschlag enthält je 1 Atom
 Mg und J, und lässt sich entweder als *Drittel* Hyperjodat,



oder als

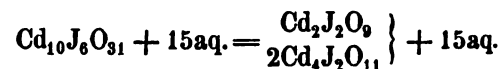


betrachten.

Ueberjodsaures Zink. Aus Zinkcarbonat und freier übersättigter Säure habe ich *Halb-Hyperjodat*, $\text{Zn}_3\text{J}_2\text{O}_9$, + 12aq. als weissen pulverigen Absatz erhalten.

Ueberjodsaure Alkalien verhalten sich gegen Zinkcarbonat (ZnSO_4) ähnlich wie gegen Magnesiumsalze. Doch giebt Natroncarbonat eine Fällung, welche frei von Na ist und $\text{Zn}_5\text{J}_4\text{O}_{19}$, d. h. *Fünftel-Hyperjodat* (oder ein Gemisch von Halb- und Viertel-Hyperjodat) sein würde. Aus dem sauren Filtrat erhält man durch annähernde Sättigung mit kohlensaurem Alkali eine reichliche Fällung des *Viertel-Hyperjodats*, $\text{Zn}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$, + 12aq. Die Anwendung von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ruft äusserlich ganz dieselben Erscheinungen hervor, wie sie vorher beschrieben wurden, und eine Probe entsprach der Mischung $\text{Zn}_4\text{J}_2\text{O}_{11}, 2\text{KJ}_2\text{O}_9$.

Ueberjodsaures Kadmium. Bringt man in Ueberjodsaure Kadmiumcarbonat, so scheidet sich ein weisses Salz ab, welches sich als ein Gemenge von CdJ_2O_9 und $\text{Cd}_2\text{J}_2\text{O}_9$ (beide wasserfrei) erwies. Vermischt man schwefelsaures Kadmiumcarbonat und normales überjodsaures Natron, so entsteht ein Niederschlag, der als *Halb-* und *Viertel-Hyperjodat* nach der Formel

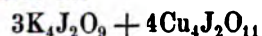


betrachtet werden kann.

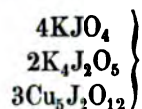
Ueberjodsaures Kupfer. Salpetersaures Kupfer giebt mit dem normalen Natronsalz einen pulverigen grünen Niederschlag und aus dem blauen Filtrat scheidet sich *viertel-Hyperjodsaures Kupfer* als $\text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$ + 7aq. in dunkelgrünen krystallinischen Aggregaten ab. Dagegen habe ich aus Kupfercarbonat durch Ueberjodsäure, die in schwachem Ueberjodsaure angewendet wurde, das *Fünftel-Hyperjodat*, $\text{Cu}_5\text{J}_2\text{O}_{19}$, + 12aq. als hell gelbgrünes unlösliches Salz erhalten. Beim Erhitzen zersetzt sich dasselbe in Sauerstoff, Jod und 48,76 p.C. ein schwarzes lockeres Pulver, welches ein Kupferoxyjodid enthält.

Die lebhaft grüne Fällung, welche halbüberjodsaures

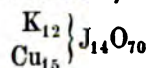
Kali im Kupferniträt erzeugt, ist ähnlich der bei Mg und Zn K-haltig und lässt sich als



oder als



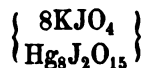
ansehen, wenn man nicht vorzieht, sie als



zu betrachten, d. h. als *Drittel-Hyperjodat* von Kupfer, $\text{Cu}_3\text{J}_2\text{O}_{10}$, in welchem $\frac{2}{7}$ des Cu durch K ersetzt sind. Durch Behandlung mit heissem Wasser wird ihr KJO_4 entzogen und der Rest, welcher noch 2 p.C. K enthält, ist im Wesentlichen $\text{Cu}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$.

Ueberjodsaures Blei. Die hellgelbliche Fällung aus Bleisalzen und normalem überjodsauren Natron ist ein *Drittel-Hyperjodat*, $\text{Pb}_3\text{J}_2\text{O}_{10}$, und enthält 2aq., die bei 200° entweichen. Es verliert in höherer Temperatur Sauerstoff und Jod und hinterlässt eine Oxyjodtr. Ich habe vergeblich versucht, das Salz durch Behandlung mit der Säure in ein minder basisches zu verwandeln.

Ueberjodsaures Quecksilber. a) Das Oxydulsalz, aus dem Niträt und NaJO_4 gefällt, hat eine lebhaft gelbe Farbe und ist ein *Viertel-Hyperjodat*, $\text{Hg}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$; es ist wasserfrei und zerfällt in der Hitze in Sauerstoff, Jodid und Quecksilber. b) Das Oxydsalz, d. h. der Niederschlag, den $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ in HgCl_2 hervorbringt, ist orangeroth, während die Flüssigkeit sauer wird und KJO_4 absetzt. Die Analyse lässt ihn als eine Verbindung



oder als



erscheinen.

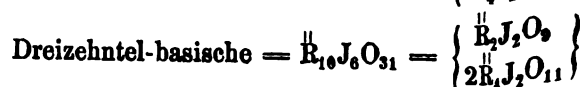
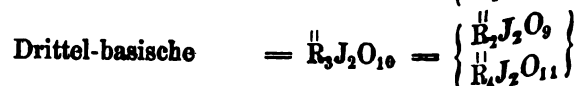
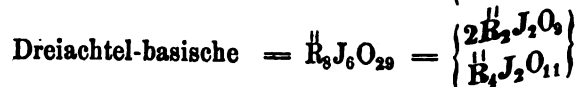
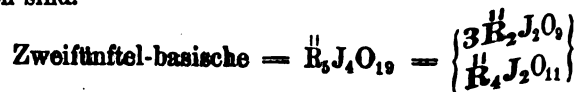
Ueberjodsaures Eisenoxyd. Aus Eisenalaun fällt überjodsaures Alkali ein gelbes basisches Salz, ein *Sechstel-Hyperjodat*, $\text{Fe}_2\text{J}_2\text{O}_{13} + 21\text{aq.}$

Ueberjodsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Kobaltoxyd existiren nicht, weil sich unter höherer Oxydation eines Theils der Basis jodsaure Salze bilden.

Aus den mitgetheilten Thatsachen leuchtet zunächst die Mannigfaltigkeit der Sättigungsstufen bei den Salzen der Ueberjodsäure hervor, obgleich deren Zahl gewiss nicht so gross ist, als es auf den ersten Blick scheint. Diejenigen, welche die zahlreichsten Vertreter und unter diesen krystallisirte haben, sind:

- 1) Normale = $\overset{I}{R}JO_4$ und $\overset{II}{R}J_2O_8$,
- 2) Halb-basische = $\overset{I}{R}_4J_2O_9$ und $\overset{II}{R}_2J_2O_9$,
- 3) Viertel-basische = $\overset{I}{R}_4J_2O_{11}$,
- 4) Fünftel-basische = $\overset{I}{R}_5JO_6$ und $\overset{II}{R}_5J_2O_{11}$.

Diese allein sind zweifellos, wogegen eine gewisse Zahl unlöslicher, nicht krystallisirter basischer Salze von $\overset{II}{R}$ zwischen den halb- und viertel-basischen Salzen liegen und wahrscheinlich Verbindungen oder wohl gar nur Gemenge dieser beiden sind.



Was nun die Ueberjodsäure im freien Zustande betrifft, so ist diese, wie früher gezeigt, das Wasserstoffglied in der Reihe der fünftel-basischen Salze und es lässt sich in dem Mol. H_5JO_6 Wasser als solches nicht annehmen. Dieser Umstand charakterisirt die überjodsauren Salze und unterscheidet sie von den überchlorsauren, bei welchen das Wasserstoffglied, d. h. die freie Säure in concreter Form in die normale Reihe fällt.

Die Frage: in welcher Beziehung steht eine Säure :

die Wasserstoffverbindung eines (elektro-negativen) Radicals zu ihren Salzen, hat die Untersuchung der Hyperjodate veranlasst und es hat sich dadurch die Ueberzeugung befestigt, dass wir nur in verhältnissmässig wenigen Fällen die Säuren kennen, dass Salze, die einander ähnlich, selbst isomorph sind, nicht nothwendig zwei gleich constituirte Säuren voraussetzen, ja dass die Existenz einer Säure in manchen Fällen nicht einmal eine Nothwendigkeit sei, weil die Bildung der Salze mittelst des Anhydrids vor sich geht. Wenn man aber zahllose hypothetische Säuren und Säuremodificationen der einzelnen Salzreihen zum Grunde legt, z. B. Ueberjodsäuren von der Form



voraussetzen wollte, so überschreitet man, wie es scheint, nicht bloss das Gebiet der Thatsachen, sondern man macht Annahmen, die in Wahrheit gar nicht nothwendig sind. Hier gilt es, die Bildungsweise und das Verhalten der wasserfreien basischen und sauren Salze zu untersuchen, deren Studium in neuerer Zeit über Gebühr vernachlässigt ist.

LXIX.

Notizen.

1) Anwendung von Flechten zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist.

Der bekannte Gehalt des isländischen Mooses an Stärke nicht nur, sondern auch an einer sehr leicht angreifbaren Cellulose, welcher Berzelius eine Stellung zwischen Stärke und Cellulose einräumte, liess die Zusammensetzung auch anderer Flechtenarten in ähnlicher Weise nicht unwahrscheinlich erscheinen, obwohl Rochleder, Heldt, Knop und Schnedermann in Bezug auf die von ihnen untersuchten Flechten eine nicht angreifbare Cellulose darin anzunehmen scheinen.

S. Stenberg hat nun über einige Flechten, die in Schweden sehr reichlich vorkommen, Untersuchungen in

dieser Richtung unternommen und ist zu günstigen Resultaten gelangt (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, No. 1, p. 17).

Die untersuchten Flechten sind isländische (*Cetraria island.*), Mannflechte (*Evernia jubata*, Hoffm.) und Rennthierflechte (*Cladonia rangiferina*, Hoffm.).

Zunächst versuchte der Vf., wie viel von dem durch Kochen mit verdünnter Säure entstehenden Traubenzucker aus der Stärke und ähnlicher Materie und wie viel aus der Cellulose herrühre. Zu diesem Zweck kochte er die Flechten zuerst wiederholt mit Wasser aus, presste ab und verwandelte das Colirte mittelst Säure in Zucker, welcher mit Kupferlösung titirt wurde. Darauf behandelte er eine gleiche Menge der Flechte direct mit verdünnter Säure und titirte wiederum. Der Mehrgehalt an Zucker im zweiten Fall kam auf Rechnung der Cellulose.

Es gaben

		im wässrigen Abzug	in der Gesamtmasse
		an Traubenzucker	
I.	5 Grm. lufttrockene <i>Evern. jub.</i>	2,2 = 44 p.C.	3,67 = 73,4 p.C.
II.	5 „ „ <i>Cetrar. isl.</i>	2 = 40 „	3,6 = 72 „
III.	5 „ „ <i>Cladon. rang.</i>	0,2 = 4 „	3,4 = 68 „

also liefert aus ihrem Cellulosegehalt No. I 29,4 p.C., No. II 32 p.C. und No. III 64 p.C. Zucker.

In Bezug auf die günstigsten Bedingungen, unter denen diese Umwandlung geschieht, sind noch einige Proben rücksichtlich der zu gebrauchenden Apparate, in denen die Dampfkochung geschieht, zu machen. Unter den Säuren schiebt Schwefelsäure eben so gut wie Salzsäure sowohl bezüglich der Ausbeute wie der Kochzeit bei Anwendung gleicher Menge zu sein. Es lieferte

	Kochzeit
<i>Cladon.</i> mit 50 p.C. H ₂ S von 1,84 spec. Gew. in	7,5 Stunden
63 p.C. Zucker,	
<i>Cladon.</i> mit 25 p.C. H ₂ S von 1,84 spec. Gew. in	10,5 Stunden
54 p.C. Zucker,	
<i>Cladon.</i> mit 12,5 p.C. H ₂ S von 1,84 spec. Gew. in	12 Stunden
68 p.C. Zucker,	
<i>Cladon.</i> mit 50 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in	5,75 Stunden
60 p.C. Zucker.	

Kochzeit

Cladon. mit 25 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 9,5 Stunden
61 p.C. Zucker,

Cladon. mit 12,5 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 14,5 Stunden
66 p.C. Zucker.

Wahrscheinlich kann bei verlängerter Kochzeit die Quantität der Säure herabgemindert werden und wahrscheinlich kann auch neben der Säure die Kochzeit vermindert werden, wenn man zuerst die Säure nicht zu sehr verdünnt anwendet, die Masse zu einem grützeartigen Brei kocht und dann erst längere Zeit Dampf einleitet.

Traubenzuckersyrup lässt sich zwar aus dem Rohpräparat anfertigen, aber er behält auch nach Filtration durch Thierkohle einen beißen unangenehmen Beigeschmack. Dagegen lässt sich derselbe sehr gut in Gährung versetzen und liefert einen Branntwein, der sich durch eigenthümlich mandelförmigen Geruch und Geschmack auszeichnet und sich durch Koble leicht und völlig entfuseln lässt.

Da die Cladon. und *Evernia* im nördlichen Schweden in überaus reichlicher Menge vorkommen, so wäre ihre Anwendung zur Branntweinerzeugung wohl zu empfehlen, insofern dadurch eine Anzahl weniger arbeitsfähiger Leute, namentlich Kinder, eine leichte Beschäftigung in der Einsammlung der Flechte erhielten.

2) Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl.

Die schon seit lange bekannte emulsirende Wirkung der Pankreas auf Fette hat H. Dobell zum Gegenstand genaueren Studiums gemacht und dabei folgendes Resultat erlangt (Soc. 16, No. 97, p. 200).

Allen Thieren wählte der Vf. die Tauben aus, deren eine große Menge zur Verfügung standen. Jede Pankreas wurde durch einen Querschnitt, der Hauptgang offen gelegt und sofort mit Lakmuspapier geprüft, indem man es an die Rekanal andrückte, denn keine Pankreas enthielt Flüssigkeit. Von 40 Tauben, die je 10 auf einmal und zwar 2, 5, 9 Stunden und 2 Tage nach dem letzten Futter getödtet wurden, reagirte die Pankreas in allen Fällen sauer.

Dr. Collins beobachtete dagegen, dass in voller Verdauung nach reichlicher Fütterung die Pankreas der einen Serie Tauben alkalisch, die einer anderen Serie sauer reagirte. Wenn einige Zeit nach der Tödtung verflossen ist, reagirt der Saft stets sauer.

Die zerschnittene und zermahlte Pankreas gab mit Speck und Wasser eine dicke rahmige Flüssigkeit, die beim Stehen zu festem Teig von saurer Reaction erstarrte. Durch Muschelpressen erhielt man eine dicke Emulsion, welche schnell faulte.

Der Speck bestand vor dem Versuch aus Zusammenhäufung der gewöhnlichen nadeligen Krystalle der sogenannten Margarine, ohne Oelkügelchen und ohne Wasser. Nach dem Zusatz von Pankreas trennte sich die Zusammenhäufung in einzelne Krystallnadeln, die mit Oelkügelchen dem Wasser vertheilt waren. Den wesentlichen Unterschied zeigte diese Emulsion im Verhalten gegen Aether, welche sie in zwei Theile schied. Die obere ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten kleine gesonderte Krystallnadeln und eine feine körnige Substanz, gleichmässig unter einander gemischt; diess pankreatisirte Fett bildete mit Wasser sofort eine dicke Emulsion, sauer reagirend und ohne Neigung zu faulen, ohne Oelkügelchen.

Die wässrige Lösung unter der Aetherschicht enthielt kein Glycerin.

Das pankreatisirte Fett entstand, indem 100 Th. Speck 6,5 Th. Wasser aufnahmen, und dasselbe gab beim Versetzen mit Bleioxyd 6,75 p.C. Glycerin und 146,25 p.C. Bleipflaster.

Die Pankreas bewirkt also eine Zertheilung der Fettagglomerate und eine solche Incorporation von Wasser, welches letzteres durch Aether nicht abscheidbar ist.

Die bekannte Wirkung der Pankreas, wonach sie Stärke in Traubenzucker umwandelt, bleibt nach der Emulsirung des Fettes noch bemerkbar, aber schwächer, denn dieselbe Menge Pankreas, die 8 Th. Stärke umwandelt, kann nach der Sättigung mit Fett nur 2 Th. Stärke in Zucker überführen.

Wenn die Pankreas mit Wasser extrahirt wird und mit Malzpulver zu, so lässt sich eine trockene Masse

halten, welche die volle Wirkung der Pankreas beibehält und beliebig lange aufbewahrt werden kann, wenn man sie gegen Feuchtigkeit schützt. Der Vf. nennt dieses Präparat *Pankreatin*.

3) Silicoborocalcit, ein neues Mineral.

Unter den im Gyps von Windsor (Neuschottland) zahlreich vertretenen fremden Mineralien hat How schon früher borsäure Verbindungen, speciell Natroborocalcit und Kryptomorphit, hervorgehoben, jetzt giebt er die Beschreibung eines neuen borsäurehaltigen Minerals des *Silicoborocalcits* (Phil. Mag. [4] 35, No. 234, p. 32).

Dieses Mineral findet sich sowohl im eigentlichen Gyps als im Anhydrit jener Localität — beide werden gemeinhin als Gyps (plaster) bezeichnet — und zwar die weichere Varietät im Gyps, die härtere im Anhydrit. Die letztere bildet weisse runde eiförmige Knoten von höchstens 2 Zoll Durchmesser, spröde und von glattem Bruch. Durchscheinend in dünnen Bruchstücken, als Pulver unter dem Mikroskop völlig krystallinisch und durchsichtig, wahrscheinlich von rhombischer Krystallform. Grösste Härte 3,5. Spec. Gew. 2,55.

Löthrohrverhalten: ähnlich dem des Natroborocalcits, aber mit dem Unterschied, dass die Flamme des letzteren anfangs gelb, die des Silicoborocalcits sogleich tief grün ist, und dass die Perle im Oehr des Platindrahts beim Natroborocalcit sich fortdauernd beim Blasen vermindert, beim Silicoborocalcit von demselben Volum bleibt.

In Salzsäure gelatinirt das neue Mineral, im Kölbchen decrepitirt es und giebt viel Wasser. Die Abwesenheit von Natron wurde direct, besonders durch Behandlung mit Flusssäure festgestellt. Die weiche Varietät des Minerals sieht wie ausgewittertes Glaubersalz aus, ist so weich wie zusammengebackenes Mehl und stiebt beim Hammerschlag auf das Muttergestein herum. Es hat das gleiche Verhalten wie das vorige, aber decrepitirt nicht.

Die Analysen ergaben für die harte Varietät (I) und die weiche (II) gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{B}_3\text{H}_5$.

	I.	II.
Wasser	11,55	12,20
Kalkerde	28,90	28,85
Magnesia	Spur	Spur
Kieselerde	15,19	14,64
Borsäure	(43,33)	(42,45)
Schwefelsäure	1,03	1,86

Ber.
11,84
28,69
—
15,25
44,22

Unter den möglichen Combinationen der Aequivalente obiger Zusammensetzung zieht der Vf. diese vor $2\text{CaSi} + 2(\text{CaB}_2\text{H}) + \text{H}_3\text{B}$, d. i. eine Vergesellschaftung von Wollastonit, Kalkbiborat und Sassolin.

Der Gyps auf den Lagern von der Grafsch. Hants (Neuschottland) führt Natro- und Silico-Borocalcit, Glaubersalz, Kochsalz, Aragonit, Kalkspath, Selenit, Thon, Spur Kieselerde und Carbonate des Eisens und der Magnesia. Der Anhydrid derselben Localität führt Silicoborocalcit, Selenit, Aragonit oder Kalkspath, ein wenig Kieselerde und ebenfalls die letztgenannten Carbonate.

4) Ueber die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Kieserit)

hat Dr. H. Grüneberg in Dingl. polyt. Journ. 189, Mittheilungen gemacht, von welchen Folgendes ein Zug ist.

Das Stassfurter Abraumsalz enthält schwefelsaure Magnesia; es sind davon im Abraumsalz ungefähr 16 p.C. enthalten. Diese schwefelsaure Magnesia wurde bis vor 5 Jahren in sämtlichen Chlorkalium-Fabriken Stassfurts vernachlässigt; sie wurde mit den übrigen Abfallsalzen (Kochsalz, Nitrit etc.) auf die Halden geworfen.

Als die Firma Vorster und Grüneberg zu Stassfurt begann, sich mit der Darstellung des schwefelsauren Magnesia aus den Abraumsalzen zu beschäftigen, musste man vor allem darauf bedacht sein, die zu dieser Fabrikation erforderliche schwefelsaure Magnesia rein darzustellen; der Vf. erreichte diesen Zweck nach einem unten zu beschreibenden eigenthümlichen Verfahren, welches auf die Eigenschaft des Kieserits ($\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$) — der Form in welcher die schwefelsaure Magnesia vorkommt — begründet ist, in kaltem

ehr schwer löslich zu sein und darin durch Auflösung des feinen Kieserit-Theilchen zusammenkittenden Kochsalzes in einem feinen stärkemehlartigen Product zu zerfallen.

Das schwefelsaure Magnesia enthaltende Material wurde behufs Abscheidung des Kieserits in Macerationsbottichen auf einen Sieben in Wasser gehängt; das Wasser löst daraus die löslichen Salze: Kochsalz, Chlorkalium, Carnallit, Chlorkalcium etc. und bildet mit denselben eine Lauge, während der in kaltem Wasser und zumal in der sich bildenden Kochsalzlauge fast unlösliche Kieserit durch die Maschen des Siebes auf den Boden der Macerationsgefässe fällt. Hier erstarrt derselbe nach einiger Zeit, indem sich ein Theil der schwefelsauren Magnesia in Bittersalz mit 7 Aeq. Wasser verwandelt, zu einer steinharten Masse, als welche er dann nach Ablassen der Lauge aus den Gefässen entfernt werden kann.

Die so erhaltene schwefelsaure Magnesia ist ziemlich rein und enthält nur ungefähr 3 p.C. Kochsalz.

Auf den Sieben bleiben grössere Kochsalzstücke und Anhydrit, sowie sonstige erdige Unreinigkeiten zurück.

Später sind diese einfachen Apparate verbessert worden, indem dieselben mit Schlammcanälen verbunden wurden, in welche der unter den Sieben abgesetzte, noch nicht erhärtete Kieserit periodisch abgeschlämmt und hierdurch in noch reinerer Form erhalten wird.

In der ersten Zeit diente zur Darstellung des gereinigten Kieserits nur das kieseritreiche und kalifreie Material, welches bei der vom Vf. eingeführten mechanischen Separation des Abraumsalzes erhalten wird; später wurden hierfür die Rückstände der Chlorkalium-Fabrikation verwendet, welche nach dem Auskochen des Carnallits in den Lösegefässen verbleiben und noch den grössten Theil des ursprünglich im Abraumsalze enthaltenen Kieserits enthalten.

Die schwefelsaure Magnesia, wie sie nach obigem Verfahren gewonnen wird, stellt eine harte Salzmasse dar, welche für die Darstellung von schwefelsaurem Kali, sowie behufs Umwandlung in Bittersalz heiss gelöst und in letzterem Falle krystallisirt wird, wie diess von oben genannter Firma in grossem Umfange geschieht. Die gereinigte schwefelsaure

Magnesia ist aber für gewisse Industriezweige auch zu verwenden, ohne dass sie krystallisirt wird; es genügt, dieselbe zu calciniren und zu mahlen; und in der That findet diese calcinirte gemahlene schwefelsaure Magnesia, welche sich nunmehr in warmem Wasser leicht löst, bereits eine fassende Verwendung. Die englische Baumwoll-Industrie, welche sich derselben zur Appretur der Gewebe mit Liebe bemächtigt hat. Es ist nicht zweifelhaft, dass die schwefelsaure Magnesia Stassfurts diejenige, welche bisher Magnesit oder Dolomit mittelst Schwefelsäure dargestellt wurde, mit der Zeit vollständig verdrängen und daher hinsichtlich der schwefelsauren Magnesia dereinst Stassfurt die Weltmarkt beherrschen wird. Für verschiedene Industrien, z. B. für die obengenannte Baumwoll-Industrie, für das Zuckersaft-Scheideverfahren von Morgenstern, für Tessié'sche Bleichverfahren, für die Landwirthschaft selbst für die Telegraphie zur Herstellung constanter Batterien, ist sie bereits von hohem Interesse und zweifellos wird sich für dieses vorzügliche Material (eine schwefelsaure Magnesia von 80—90 p.C.) noch manche andere nutzbringende Verwendung finden. Das Material wird von Voigt und Grüneberg in Stassfurt verhältnissmässig sehr wohlfeil abgegeben und ist in sehr bedeutenden Quantitäten zu liefern. Nehmen wir an, es würden aus dem Abraumsalze 5 p.C. calcinirter schwefelsaurer Magnesia gewonnen, so können man sich bei einer Production von 200,000 Ctr. Abraumsalzen leicht vorstellen, dass die beiden Werke, das preussische und anhaltinische Salzwerke, jetzt aufzuweisen haben, 10,000 Ctr., jährlich also 120,000 Ctr. schwefelsaure Magnesia dargestellt werden. Es ist hiermit ein neuer Erwerbszweig der Stassfurter Industriellen geschaffen, welche bereits anfangen ihre alten Haldensalze zu lösen und abzuschlämmen.

LXX.

Die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen.

Von

Heinrich Baumhauer.

In neuerer Zeit haben sich hauptsächlich die französischen Chemiker Violette und Jeannel, sowie Gernez und Lecoq de Boisbaudran mit der Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen beschäftigt. Sie gelangten jedoch theilweise zu so widersprechenden Resultaten, dass auch nach ihren Untersuchungen jene Frage noch als eine offene betrachtet werden musste.

Violette fand (1865), dass die Uebersättigung einer Glaubersalzlösung oberhalb -8°C . (wo sie von selbst erstarrt) und im Vacuum nur durch ein Partikel des krystallisirten gleichnamigen Salzes aufgehoben werden kann. Daher verlieren diejenigen Körper, welche das Krystallisiren einer übersättigten Glaubersalzlösung bewirken, diese Eigenschaft durch die Berührung mit Wasser oder durch hinreichend langes Erwärmen auf $33,5-34^{\circ}\text{C}$. im luftleeren Raume, indem das mit 10aq. krystallisirende schwefelsaure Natron sich leicht in Wasser löst und bei 34° sein Krystallwasser verliert. An den übersättigten Bittersalzlösungen hatte Violette Beobachtungen gemacht, welche zu der Annahme zu berechtigen scheinen, dass nur die gewässerte schwefelsaure Magnesia (mit 7aq.) die Uebersättigung der Lösungen des gleichnamigen Salzes aufheben kann. Die Substanzen, welche eine übersättigte Bittersalzlösung zum Erstarren bringen, verlieren ihre Wirksamkeit erst bei 108°C . Nach Violette krystallisirt eine übersättigte Glaubersalzlösung nicht, wenn sie gegen den Zutritt des atmosphärischen Staubes geschützt wird. So z. B. in einem offenen Gefässe mit hin- und hergebogenem Halse.

Gernez machte mehrere wichtige Versuche in dieser Richtung. Er fand, dass eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron an der Luft durch senkrecht hineinfallenden Staub und daher um so eher erstarre, je ungehinderter der

Zutritt der Luft zu der Lösung sei, ja dass Staub in solchen Lösung überhaupt immer Krystallisation hervorbringe. Daraus schliesst Gernez, die Luft, welche die Krystallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung bewirkt, enthält kleine Partikeln von Glaubersalz. Diese Ansicht, welche beim ersten Anblick frappiren mag, erhält viel Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass die bewegte Luft Natronsalz spurenweise mit sich führt. Gernez liess 1500 Liter Luft durch ganz reines Wasser streichen, worauf mit Chlorbaryum Schwefelsäure- und im Spätereapparate Natron-Reactionen gab. Gewaschene und getrocknete Luft brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung mehr zum Krystallisiren. Ebenso verhielten sich die übrigen Körper. Durch Waschen und Trocknen der unlöslichen Staubabschlüsse, durch Umkrystallisiren der löslichen mit, theils ohne Chlorbaryum-Zusatz entzog Gernez sämmtlich diese Fähigkeit. Das Waschwasser der ersten zeigte überdiess einen Gehalt an Schwefelsäure und Natron. Was den bekannten Versuch von Gay-Lussac angeht, dass eine in ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze eingeschmolzene übersättigte Glaubersalzlösung beim Abbrechen der Spitze erstarrt, so bemerkt Gernez, dass dieser Versuch bei gehöriger Vorsicht unter zehnmal nur einmal gelinge und auch hier die bewegte Luft der Lösung Partikeln des Salzes zuführe, welche sich an der Oberfläche des Rohrs oder an irgend wo befanden. Da auch salpetersaures Ammoniak in der Luft vorhanden ist, so krystallisiren auch seine übersättigten Lösungen an der freien Atmosphäre. Der von Gernez an verschiedenen Orten gesammelte Staub blieb auf die übersättigten Lösungen von kohlen-saurem, essig-saurem, unterschwefel-saurem und phosphor-saurem Natron ohne Wirkung, brach hingegen diejenigen des schwefel-sauren Natrons und salpetersauren Ammoniaks zum Krystallisiren. Uebrigens krystallisiren auch die in der Luft vorhandenen Salze mit der Zeit an verschiedenen Orten bedeutend wechseln.

Gernez gelangte durch seine Versuche zu der Ueberzeugung, dass die von ihm untersuchten übersättigten Lösungen folgender Salze oberhalb einer gewissen Tempe-

nur durch eine Partikel derselben Substanz zur Krystallisation gelangen: schwefelsaures, kohlen-saures, phosphorsaures, interschwefligsaures und essigsaures Natron, salpetersaures Ammoniak, Kalialaun, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul. Gernez findet die Ursache verschiedener Erscheinungen bei übersättigten Salzlösungen in der Gegenwart von atmosphärischem Staube. Zieht man rasch und heftig das bedeckende Papier von einem Gefässe, welches mit einer übersättigten Glaubersalzlösung gefüllt ist, so erstarrt die Flüssigkeit; beim behutsamen Wegnehmen bleibt die Krystallisation aus. Gewöhnliches Oel bringt die übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron leicht zum Krystallisiren, während das mit Wasser gewaschene dazu nicht im Stande ist.

Bei der Darstellung übersättigter Lösungen ist nach Gernez in Betracht zu ziehen, dass sich leicht unveränderte Salztheilchen an den oberen Wandungen der Gefässe ansetzen und nachher auf irgend eine Weise in die Flüssigkeit gelangen können, wo sie die Ursache der Krystallisation werden. Die Erscheinung, dass manche übersättigte Lösungen allmählich wasserärmer, aber löslichere Salzmodificationen abscheiden, beobachtete Gernez ausser am Glaubersalz auch noch an dem Borax, dem phosphorsauren Natron, dem Zinkvitriol u. a. Die dabei sich bildenden Krystalle bleiben in der Lösung klar, werden jedoch trübe, sobald die eigentliche Krystallisation eintritt. Dabei gehen sie in die gewöhnliche Modification über. Der Hauptgegner der Ansichten von Violette und Gernez ist Jeannel, welcher glaubt, die Krystallisation übersättigter Lösungen an der Luft werde nicht herbeigeführt durch den in derselben enthaltenen Staub, indem das Vorhandensein von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff in der Atmosphäre die Gegenwart verschiedener Salze ausschliesse. Er machte nun eine Reihe von Versuchen, deren Resultat sich umkehrte, als Gernez sie später mit aller Vorsicht wiederholte. Dahin gehört: die angebliche Krystallisation einer übersättigten Lösung von weinsaurem Natron in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasgefässe; die Krystallisation aller übersättigten Lösungen bei Luftabschluss durch Berührung mit den normalgesättigten

Lösungen derselben Salze; endlich der Einfluss der überwiegenden Oberfläche der Gefässe bei Luftzutritt, welcher die Krystallisation vollständig verhindern könne. Die letzte Behauptung widerlegte Gernez, indem er sich bei seinen Versuchen eines Kolbens bediente, welcher theilweise mit Glasscherben angefüllt war. In ihm erfolgte die Krystallisation genau so, wie unter gewöhnlichen Verhältnissen. Indess macht Jeannel auch noch folgendes geltend: Tropfen einer bei 33° C. gesättigten Glaubersalzlösung erkalten auf einer Glasplatte, ohne zu krystallisiren *). Dieselbe Lösung erhärtet sich in einer 3—4 Mm. weiten und theilweise gefüllten Glasröhre bei Luftzutritt sehr lange unverändert. Beim Verdunsten in der Sonne setzen sich Büschel eines nicht verwitternden Salzes, beim Eintrocknen bei 20° luftbeständige Dodekaëder ab. Eine übersättigte Alaunlösung trocknet in dünnen Schichten auf einer Glasplatte ein, ohne zu krystallisiren, in grösserer Menge verdunstend hinterlässt sie ein modificirtes Salz, welches sich allmählich in gewöhnlichen Alaun umsetzt. Ferner behauptet Jeannel (1866), die meisten übersättigten Lösungen (besonders die des Glaubersalzes) setzten beim Erkalten auf $+12^{\circ}$ bei Luftabschluss Krystalle eines weniger löslichen Hydrats ab, die also ihren Ursprung nicht der Berührung mit einer Spur des gelösten Salzes verdanken. Zudem könne eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron durch Berührung mit einem beliebigen festen Körper (etwa einem Stückchen Papier) zum Krystallisiren gebracht werden. Eine übersättigte Glaubersalzlösung krystallisire durch die Berührung mit einer gut gewaschenen und getrockneten Pipette **), eine übersättigte Lösung von weinsaurem Natron bei der Berührung mit einem Glasstabe, der mit siedendem und dann mit heissem Wasser gewaschen und hierauf ge-

*) Sollte diese Erscheinung nicht auf einem zufälligen Abhandeln sein von Staub beruhen, so wäre sie analog der Thatsache, dass viele Körper in kleinen Tropfen unter ihren Schmelzpunkt erkälten werden können, ohne zu erstarren. Man darf indess davon nicht auf halten grösserer Quantitäten schliessen wollen.

**) Vergl. hiermit No. 2 meiner unten beschriebenen Versuche.

***) Vergl. hiermit No. 9 meiner Versuche.

trocknet wurde. Die übersättigten Lösungen von salpetersaurem Kalk und Alaun krystallisiren nach Jeannel unter einer Glocke über Aetzkalk. Viele übersättigte Lösungen bleiben an feuchter Luft unverändert, während sie an trockener auch beim Abhalten des atmosphärischen Staubes Krystalle ausscheiden. Endlich bemerkt Jeannel, wasserfrei krystallisirende Salze bildeten keine übersättigten Lösungen. Ihre kochend gesättigten Lösungen krystallisirten stets im leeren Raume oder bei Luftabschluss durch Abkühlung.

Jeannel giebt folgende Erklärung der Krystallisationserscheinungen bei übersättigten Salzlösungen. Er sagt, der Einfluss der Gefässwandungen und der umgebenden feuchten Luft sei so gross, dass er die übersättigten Lösungen, welche aus besonderen Salzhydraten bestünden, erhalten könne. Durch die Berührung fester trockener Körper hingegen zerfielen in den meisten Fällen die flüssigen Hydrate wieder, was immer eintrete bei dem Contact mit einer Partikel des ursprünglichen Salzes.

Schliesslich bleibt mir noch Einiges zu erwähnen übrig aus den hierhergehörigen neuesten Arbeiten von Gernez und Lecoq de Boisbaudran^{*)}. Gernez fand, dass alle übersättigten Salzlösungen erstarren, wenn sie bis auf einen gewissen Punkt, welcher nach Umständen um einige Grade schwanken kann, erkältet werden. So erstarrt, wie schon früher gefunden wurde, die übersättigte Glaubersalzlösung bei -8°C. , die des essigsauren und unterschwefligsauren Natrons gleichfalls unter 0° , die des phosphorsauren Natrons und essigsauren Bleis bei gewöhnlicher Temperatur. In übersättigten Lösungen zerspringende Glathänen bringen dieselben nicht zum Erstarren. Gernez sucht den Grund der von Jeannel beobachteten Krystallisation übersättigter Lösungen von Zinkvitriol u. a., sobald sie einige Zeit an freier Luft gestanden haben, im Wechsel der Temperatur und in einem Verdunsten der fraglichen Lösungen.

Lecoq de Boisbaudran dehnt den Einfluss übersätt-

^{*)} Sämmtliche in diesem Aufsätze angeführten Untersuchungen finden sich in dem Compt. rend. Jahrgang 1865 u. 1866.

tigter Lösungen noch auf andere Erscheinungen aus. Vermischen von Schwefelsäure mit Aetznatron scheiden nach ihm nur bei Luftzutritt Glaubersalzkrystalle aus. durch Verdunsten einer normalen Glaubersalzlösung im Vacuum und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine übersättigte Lösung, die nicht durch das sich etwa $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{aq.}$ sondern nur durch eine Partikel von $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{aq.}$ Krystallisiren gebracht wird. Lecoq de Boisbaudran gibt ausserdem an, dass die übersättigten Lösungen, wenn sie bestimmte Concentration besitzen, durch den Contact eines isomorphen Salzes krystallisirten, und dass auch krystallwasserfreie Salze im Stande seien, übersättigte Lösungen zu bilden.

Es kann nun nicht meine Absicht sein, die einzelnen geführten Versuche einer eingehenden Kritik zu unterziehen, was auch bei den meisten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft wäre. Ohne Zweifel wurden hier und da vereinzelt so zu sagen zufällige Erscheinungen, vor denen man sich diesem Gegenstande ganz besonders zu hüten hat, für eine gesetzmässige Regel ausgegeben. Sonst hätte man unmöglich zu so entgegengesetzten Resultaten gelangen können. Ich stelle im Folgenden die Ergebnisse meiner eigenen Versuche — welche theils Wiederholungen derjenigen von Viollet, Jeannel, Gernez und Lecoq de Boisbaudran sind, theils auch, so viel mir bekannt ist, von mir zuerst angestellt wurden — den geschilderten gegenüber, um die Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen ihrer Lösung möglichst zu nähern.

1) Eine heiss concentrirte (daher eigentlich noch übersättigte) Lösung von essigsaurem Natron ist erst nach Erkalten auf 55°C. und von da ab weiter hinunter im Stande, Krystalle auszuscheiden. Nachdem die Krystallisation in der warmen Lösung bei 55°C. begonnen hat, steigt die Temperatur um ein paar Grade über 55° . Darauf erkalte die Masse verhältnissmässig sehr langsam, während die Krystallisation fortschreitet.

2) Uebersättigte Lösungen von essigsaurem Natron, in denen von einem in dieselben getauchten Papierstreifen

icht afficirt. Auch erhielt sich eine solche Lösung bei der Berührung mit anderen trockenen Körpern, wie z. B. ein Glas- oder Holzstäbchen, ein Eisen- oder Messingdraht.

3) Entwässertes essigsaures Natron ist ohne Wirkung auf eine übersättigte Lösung desselben Salzes. Man kann eine sehr concentrirte übersättigte Lösung von essigsaurem Natron auf einer Glasplatte in Tropfen fast ganz zur Trockniss eindunsten lassen. Bringt man hierauf einen Krystall des normalen Salzes hinzu, so wandeln die Tropfen sich in die nämliche Modification um.

4) Eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron erhielt sich beim senkrechten Zutritt der Luft in einem Becherkolben vom 4. September bis zum 8. Oktober v. J. Die umgebende Luft war dabei durchgängig ruhig. Die mittlere Temperatur betrug in den ersten acht Tagen des Versuchs etwa 20° C., zur Zeit der Erstarrung 13°. Die feste Salzmasse, welche sich beim Erstarren gebildet hatte, war sehr trocken.

5) Wiederholte Versuche ergaben, dass die Erschütterung beim Zerspringen von Glastränen in übersättigten Lösungen von unterschwefligsaurem Natron keine Krystallisation hervorruft. Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ein Blechcylinder, welcher an einem Ende geschlossen war, mit der heissen Lösung fast ganz angefüllt, und dann ein Kork mit dichtschiessend eingesteckter Glasträne so aufgesetzt wurde, dass der in den Cylinder hineinragende Kopf der Glasträne von der Lösung möglichst unberührt und daher kalt blieb. Der Cylinder wurde nach dem Erkalten der Lösung umgedreht und der Schwanz der Glasträne von aussen abgebrochen.

6) Mehreremal erstarrten übersättigte Lösungen von unterschwefligsaurem Natron, welche in überdeckten oder zugebundenen Kolben sich befanden, bei etwa 0° C. zu einer krystallinischen eisartigen Masse. Warf ich hierauf einen normalen Krystall desselben Salzes auf die feste Oberfläche, so wurde die ganze Masse weiss und undurchsichtig, welcher Process von dem Berührungspunkte des hinzugebrachten Krystalls ausging. Es hatte das Salz also eine andere als die

gewöhnliche Krystallform angenommen und ging darauf letztere über. Bei diesem Uebergange wurde stets eine, wenn auch geringe Wärmemenge frei. Die beschriebene aus gewöhnliche Erstarrung muss indess von der Concentration und anderen Verhältnissen abhängig sein, da man sich die Leichtigkeit solche Lösungen darstellen kann, welche unterhalb -10° C. vollkommen flüssig bleiben.

7) Eine in ein weites Glasrohr eingeschmolzene übersättigte Lösung von schwefelsaurer Magnesia krystallisirte bei -25° C. Die Erstarrung ging von einem oder mehreren Punkten aus, bis sich die ganze Lösung in einen weissen durchsichtigen Körper verwandelt hatte. Mehrere Versuche schienen zu der Ansicht zu berechtigen, dass die hierbei auftretenden Formationen dem hexagonalen Systeme (Dihexaeder Geradenfläche) angehörten, was jedoch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte. Hatte die Krystallisation begonnen, so pflanzte sie sich auch dann über die ganze Lösung fort, wenn man dieselbe aus der Kältemischung herausnahm, wobei sich zuletzt mehr durchscheinende gewöhnliche Bittersalznadeln zu bilden schienen.

8) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erhält sich, wenn die Oeffnung des Gefässes mittelst eines Korkes in eine hin- und hergebogene Glasröhre ausläuft. Doch scheidet sie leicht eine ziemlich grosse Menge eines unten beschriebenen Hydrats aus, ohne dass die ganze Lösung erstarrt.

9) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt nicht durch Berührung mit einem sorgfältig mit heissem und dann mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Glasstabe.

10) Aus in Glasröhren von verschiedener Weite eingeschmolzenen übersättigten Glaubersalzlösungen schieden sich nach einiger Zeit fast immer Krystalle eines anderen Hydrats, als $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{aq.}$, aus, welche vielleicht die Formel $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7\text{aq.}$ besitzen. Die Masse derselben wächst allmählich, doch können sie anfangs so klein sein, dass man wohl nicht ganz sicher ist, eine von ihnen freie Lösung zu haben. Eine übersättigte Glaubersalzlösung, welche in ein Glasrohr von 12 Mm. Weite eingeschmolzen war, wurde bis auf $+30^{\circ}$

erkältet und schied etwa $\frac{1}{8}$ ihres Volumens als eben genannte Krystalle aus, die allmählich wuchsen und von feingestreiften Flächen begränzt waren. Bei -3° bis -4° C. hatte sich schon beinahe die Hälfte des Volums in solche Krystalle verwandelt. Andere übersättigte Glaubersalzlösungen zeigten dasselbe Verhalten.

11) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{aq.}$ beim Erkalten auf -7° bis -8° C. Der Erstarrungspunkt schwankt etwas mit der Concentration der Lösungen.

12) In den Boden einer unten geschlossenen Glasröhre von 12 Mm. Weite wurden zwei Platindrähte so eingeschmolzen, dass sie nach innen nur wenig von einander abstanden. Nachdem die Röhre mit einer übersättigten Glaubersalzlösung zur Hälfte gefüllt worden war, wurde die Oeffnung zugeschmolzen und die äusseren Enden der Platindrähte mit den Polen von vier Platinzinkelementen verbunden. Der hindurchgeleitete elektrische Strom rief wohl an beiden Polen Gasentwicklung, jedoch keine Krystallisation hervor.

13) An verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte unter 80—700facher Vergrösserung mehrere durchscheinende salzähnliche Körper, von denen einzelne eine regelmässige Form zu besitzen schienen. Der untersuchte Staub brachte übersättigte Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren.

14) Es wurde von Schränken in einem Wohnhause eine grössere Menge Staub gesammelt. Derselbe wurde mit destillirtem Wasser ausgezogen. Der Auszug gab nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Ebenso liess sich in der Lösung die Gegenwart von Natron nachweisen. Eine Probe des ursprünglichen Staubes brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung zum Erstarren.

15) Eine andere Portion Staub, wovon eine Probe sowohl eine übersättigte Glaubersalzlösung, wie auch eine solche von unterschwefligsaurem Natron (die letztere vielleicht, weil in einem der Sammelstätte des Staubes nahegelegenen Raume in einer Kiste unterschwefligsaures Natron aufbewahrt wurde) zum Erstarren brachte, wurde kalt sorgfältig ausgewaschen

und über Schwefelsäure getrocknet. Durch diese Behandlung verlor der Staub seine Wirkung auf übersättigte Lösungen von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron.

*16) Die Untersuchung einer Quantität (zu diesem Zwecke und zur Controlle der Angaben der französischen Chemiker) in Paris gesammelten und mir zugesandten Staubes (der sich dort fern von allen Chemikalien auf Schränken abgelagert hatte) ergab folgende Resultate: Der Staub enthielt als in Wasser lösliche Bestandtheile neben wenig organischer Substanz Schwefelsäure, Natron etc. Er brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung zum Krystallisiren. Eine übersättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron hingegen brachte er nicht zum Erstarren. Wenigstens geschah diess nicht bei einigen sorgfältigen Versuchen. Auch eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron erhielt sich bei der Berührung mit dem pariser Staube unverändert.

17) Eine übersättigte Glaubersalzlösung wurde auch durch (bei sorgfältigem Staubabschluss) verwittertes Glaubersalz zum Krystallisiren gebracht. Es ist dieser Versuch deshalb wichtig, weil das schwefelsaure Natron offenbar nur in verwitterten Zustände in dem atmosphärischen Staube enthalten sein kann.

18) Krystalle ganz reinen Bittersalzes brachten die übersättigten Lösungen des isomorphen Zinkvitriols zum Krystallisiren.

Bevor ich nun zum Schlusse eine Regel aus meinen Versuchen ableite, muss ich die Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen näher präcisiren. Ich nehme dabei von der Erstarrung durch Kälte, welche, mir scheint, bei verschiedener Temperatur, verschiedene Drucke u. s. w. variirende Resultate bezüglich der Krystallform haben kann, Abstand, ebenso von dem Eintrocknen der Lösungen. Hingegen möchte ich bestimmen, unter welchen Einflüssen eine übersättigte Salzlösung plötzlich, oberhalb des Erstarrungspunktes durch Kälte und abgesehen von Verdunstung, in der ursprünglichen und normalen Krystallform des gelösten Salzes erstarrt. Diese Einflüsse beschränke ich, wie ich glaube, lediglich auf die Berührung mit

Partikel des krystallisirten (beim Glaubersalze auch des verwitterten) gleichnamigen oder eines isomorphen Salzes. Die Versuche Jeannel's müchten kaum geeignet sein, diese Ansicht zu widerlegen.

LXXI.

Ueber eine neue krystallisirte Modification der Kieselsäure.

Von

Prof. G. vom Rath.

(Im Ausz. a. d. Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1868.)

Die Kieselsäure ist bisher mit Sicherheit in zwei verschiedenen Zuständen bekannt gewesen, einem krystallinischen und einem amorphen. Die krystallinische Kieselsäure bildet den Quarz; in diesem Zustande besitzt sie das spec. Gew. 2,6. Der amorphen oder unkrystallinischen Kieselsäure kommt das niedere spec. Gew. 2,2 bis 2,3 zu. Die amorphe Kieselsäure erscheint in der Natur als Opal und Hyalith; aus dieser Modification besteht ferner die geschmolzene Kieselsäure, sowie die bei Hochofen-Processen, wahrscheinlich mit Wasserdämpfen, verflüchtigte Kieselsäure, endlich die Kieselsäure der organischen Gebilde.

Herr Jenzsch suchte zu beweisen, dass die krystallisirte Kieselsäure mit dem hohen specifischen Gewicht dimorph sei und ausser in der hexagonal-rhomboëdrischen Form des Quarzes auch im triklinen System als „Vestan“ erscheinen könne (Pogg. Ann. 105, 1858); ferner, dass es auch eine amorphe Kieselsäure mit dem hohen spec. Gew. 2,6 gäbe (Pogg. Ann. 126, 1866). Diese Angaben des Herrn Jenzsch scheinen indess nicht vollkommen erwiesen zu sein, und demnach allgemeine Anerkennung nicht gefunden zu haben.

Die bisher niemals bezweifelte Annahme, dass die Kieselsäure mit dem niedrigen spec. Gew. 2,2—2,3 nur amorph erscheine, ist indess irrig; indem es jetzt gelungen ist, eigen-

thümliche und neue Krystalle aufzufinden, welche wesentlich nur aus Kieselsäure von jenem geringen Gewichte bestanden. Das Vorkommen dieser neuen krystallinischen Modification der Kieselsäure bietet insofern ein gewisses geologisches Interesse dar, als die Krystalle auf einem echt vulkanischen Gesteine aufgewachsen sind in Begleitung solcher Mineralien, für welche eine Entstehung durch Sublimation nachgewiesen ist.

Die Krystalle sind farblos und wasserhell, mit glatten und glänzenden Flächen. Die Bestimmung derselben wird durch ihre geringe Grösse, welche kaum 1 Mm. erreicht, etwas erschwert. Die Formen erhalten durch die fast ausnahmslos herrschende Zwillings- und Drillingsbildung ein ganz eigenartiges Ansehen, welches sich mit bereits bekannten Krystallformen kaum vergleichen lässt. Der Name *Tridymit*, welcher für das neue Mineral vorgeschlagen wird, bezieht sich auf die durchaus herrschende Drillingsverwachsung derselben.

Das Krystallsystem des Tridymits ist hexagonal, mit ganz verschiedenen Axendimensionen und anderer Ausbildung als beim Quarz. Die Grundform ist ein Hexaeder, welches in den Endkanten misst $127^{\circ} 35'$, in den Seitenkanten $124^{\circ} 4'$, woraus das Verhältniss der Verticalexen zu einer Nebenaxe folgt $= 1 : 0,61312$. Ausser der Grundform $p = (a : a : \infty a : c)$ wurden an den Krystallen des Tridymits noch mehrere Formen bestimmt.

Einfache Krystalle kommen bei dem Tridymit fast gar nicht vor, vielmehr sind dieselben fast immer zu Zwillingen und noch häufiger zu Drillingen verbunden. Das Original giebt genaue krystallographische Beschreibung und Abbildung der Krystalle.

Der Tridymit besitzt eine nicht sehr deutliche Spaltbarkeit parallel der Basis, der Bruch ist muschelig; durchsichtig und farblos; durch theilweise Verwitterung weiss werdend, glasglänzend, auf der Basis perlmutterglänzend. Klein geschliffene Platten des Minerals verhielten sich unter polarisirenden Mikroskopen wie optisch einaxige Krystalle, d. h. war die Platte parallel der Basis geschliffen, so

sich beim Drehen der Nikols nur ein Wechsel von hell und dunkel; war aber die Ebene der Platte mehr oder weniger parallel der Hauptaxe, so zeigten sich die lebhaftesten Farben beim Drehen der Nikols. Die Kleinheit der Krystalle und ihre stete Verwachsung machten weitere optische Untersuchungen unmöglich. Der Strich ist weiss. Die Härte gleich Quarz oder fast gleich Quarz, das specifische Gewicht wurde bei 15° bis 16° C. in drei mit verschiedenen Proben angestellten Versuchen gefunden = 2,326; 2,312; 2,295. Zu den mit grösster Sorgfalt angestellten Wägungen standen nur Mengen von 0,2 bis 0,7 Grm. zur Verfügung; unter welchen Umständen jene Uebereinstimmung wohl als eine genügende erachtet werden muss. Herr Dr. Bettendorf bestimmte gleichfalls das specifische Gewicht des Tridymit mit Hülfe des Pyknometers bei 18,7° C. = 2,282. Das Gewicht der neuen Krystalle stimmt demnach überein mit demjenigen des geschmolzenen Quarzes oder eines fast wasserfreien Opals. Vor dem Löthrohr ist der Tridymit unschmelzbar. Mit Soda schmilzt das Pulver unter Aufschäumen zu einer klaren Perle; auch mit Borax geschmolzen, entsteht ein klares Glas; während das Pulver in der Phosphorsalzperle ungelöst bleibt. Die nach dem Schmelzen mit Soda erhaltene Masse löst sich leicht und vollständig in Wasser auf. Wenn das Mineralpulver mit Wasser übergossen wird und in dieses Flusssäure-Dämpfe geleitet werden, so entsteht bald eine klare Lösung, welche nach dem Abdampfen nur äusserst geringe unwägbare Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Alkalien zurücklässt. In einer kochenden gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron löst sich das Mineralpulver vollständig auf.

Zur quantitativen Analyse wurden die Krystalle im Stahlmörser gepulvert und mit kohlensaurem Natron geschmolzen.

Zwei Versuche ergaben folgende Resultate:

Kieselsäure	. . .	96,1	95,5
Eisenoxyd	. . .	1,9	1,7
Thonerde und	{	1,3	1,2
Magnesia			
Glühverlust	. . .	0,66	0,66
		99,96	99,06

Kieselsäure	61,03
Eisenoxyd	8,25
Thonerde	16,08
Kalkerde	7,33
Magnesia	3,26
Kali	2,30
Natron	2,66
Glühverlust	0,29
	<hr/> 101,20

Die Trachytstücke, auf welchen ich den Tridymit aufgefunden habe, verdanke ich der gütigen Mittheilung des Herrn Geh. Bergrath Burkart und Dr. A. Krantz hierselbst. Nach Europa waren jene Gesteine gesandt worden durch Herrn Ant. del Castillo in Mexico.

LXXII.

Mineralanalysen.

I.

Aus dem Bericht Igelström's über seine Beobachtungen auf einer mineralogischen Reise durch Schweden entnehmen wir einige seiner Analysen von Mineralien (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, p. 29).

Der Glimmerschiefer bei Tvärån (Kirchspiel Ostmark, District Ober-Fryksdal in Wernland) schliesst Lager einer Bergart ein, die aus einem grünen chloritischen und einem weissen margaritähnlichen Mineral besteht.

Das grüne Mineral besteht aus

Si	37,11
Al	21,13
Fe	20,00
Mn	Spur
Mg	14,03
H	7,83

und entspricht der Formel $R_3Si + AlSi + 2H$.

Der Vf. nennt es *Epiphanit*.

Es ist also von der Zusammensetzung des Eukampits + 1 At. Wasser.

Das margaritähnliche Mineral besteht aus

Si	40,09	mit Sauerstoffgehalt	21,37
Al	44,18	"	20,67
Ca	9,76	"	2,78
Mg	4,60	"	1,84
H	1,32		

Im Horrsjöberg des Neukirchspiels (District B) eher so manche seltene Mineralien birgt, fand der V titanhaltigen Glimmerschiefer *Steinmark* von der setzung

Si	50,26
Al	36,77
H	12,91

und ein glimmerähnliches weisses Mineral, die derben Kyanitmassen ausfüllend, welches sich als auswies. Seine Zusammensetzung war

Si	43,41
Al	35,17
K und Na	10,90
Fe	4,62
Mg	1,40
H	4,50

Der ebendasselbst vorkommende *Pyrophyllit* hat Zusammensetzung

Si	59,86
Al	33,44
Fe	0,77
Mg	0,44
Ca	Spur
H	7,46

also übereinstimmend mit dem sibirischen und der Formel $\text{AlSi}_2 + \text{H}$.

II.

Aus den Mittheilungen von Forbes über englische Mineralien entnehmen wir auszugsweise Folgendes (Phil. Mag. 35, No. 236, p. 171).

Eisennickelsulfuret. Dieses bei Schloss Inveraray (Argyllshire) vorkommende Mineral war derb, spröde, und körnig — halbkrySTALLINISCH im Bruch, Farbe hellbraun, Strich grauschwarz. Härte = 3,5. Spec. Gew. =

An der Luft allmählich verwitternd. Im Kölbchen erhitzt meist unverändert, bisweilen Schwefelsublimat gebend. auf Kohle leicht schmelzbar zu bronzegelber Kugel, mit orax Eisenreaction und eine Kugel von Schwefelnickel, weiterhin natürliche Nickelreaction. Kobalt vorhanden, aber nur mittelst Plattner's Arsenverfahren zu entdecken.

Die Analyse ergab

Schwefel	37,50
Eisen	49,97
Nickel	11,17
Magnesia	0,96
Unlösliches	0,24
Kobalt, Kupfer	Spur

nach Abzug des Beigemengten

Schwefel	38,01
Nickel	11,33
Eisen	50,66

entsprechend entweder $5\text{FeS} + \text{NiS}$ oder besser $5(\text{Fe}_7\text{S}_8) + \text{NiS}$.

Ein Gemenge von Magnetkies mit Eisennickelkies scheint es nicht zu sein, denn das fein gepulverte Mineral wurde *gänzlich* vom Magnet gezogen. Man mag es daher wegen seiner Homogenität für ein besonderes Mineral halten.

Ähnlich bot sich in anderen nickelführenden Magnetkiesen eine andere Species mit etwa 4 p.C. Nickel dar, die gleichfalls eine bestimmte Verbindung (vielleicht $15(\text{Fe}_7\text{S}_8) + \text{NiS}$) zu sein schien.

Häufig trifft man auf diesem bronzefarbenen Mineral runde mehr oder weniger ($\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll) grosse messinggelbe Flecken an, welche aus Schwefelkies bestehen. Nach langer Zeit war der Magnetkies zerfallen, während der Schwefelkies unzersetzt blieb. Es wurde letzterer untersucht und gefunden spec. Gew. = 4,93.

Zusammensetzung

Schwefel	49,32
Eisen	45,73
Nickel	1,99
Kobalt	1,24
Kupfer	1,18
Unlösliches	0,06

Vergleicht man diese Analyse mit dem auf diesem Kies verwachsenen Magnetkies, so stellt sich fallende Thatsache heraus, dass fast alles vorhanden in dem Schwefelkies, fast alles vorhandene Nickel im kies enthalten ist. Wo wie beim Erz von Craig messinggelben Flecken nicht existiren, findet sich das in dem nickelhaltigen Magnetkies. Damit stimmt merkwürdige Beobachtung überein: vor einigen schmolz auf einem norwegischen Nickelwerk, wo Magnetkiesen einen Regulus (bestehend aus Schwefel Nickel und Kupfer) erzeugt, eine beträchtliche Menge Regulus durch die Sohle des Ofens und blieb zwischen und dem Fundament lange Zeit liegen, geschützt gegen Oxidation und bei einer seinem Schmelzpunkt untergegangenen Temperatur. Nach einigen Monaten fand sich bei der Reparatur des Ofens dieser Regulus auf seltsame Weise vor, er war nicht mehr eine geflossene homogene Masse, sondern bestand aus einer Menge kleiner runder Concretionen von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, ähnlich einem Erz, von denen es bedauert werden muss, dass sie nicht erhalten wurden.

Einige hundert Proben von Schwefelkies und Magnetkies, aus verschiedenen Localitäten entnommen, zeigen im ersteren äusserst selten Nickel vorkam, wenn nicht Magnetkies sein Begleiter war, dass er dagegen sehr häufig Nickel enthielt, und das Umgekehrte stellte sich für den Magnetkies heraus.

Mit dem erwähnten Mineral von Invorary stimmt das von Craigmuir (am Loch Fyne) von 4,602 spec. Grav. überein. Es enthielt

Schwefel	37,99
Eisen	50,87
Nickel	10,01
Kobalt	1,02
Arsen	0,04
Kupfer	Spur
Gangart	0,38

Gersdorffit (Amoibit, Nickelsarsenglanz), fand sich in der Craigmuir-Grube in schmalen Schnüren den Nickelkies

Stolba

Einwirkung des Schwefels auf schwefels. Eisenoxydul. 467

ies du ~~schmelz~~ ^{setzend}. Undeutliche Krystalle von weissem bis
grünwe ^{sem Metallglanz}, Bruch körnig, Pulver schwarzgrau,
Härte ^{7,5, spec. Gew. 5,65—5,49.}

In ^{Kolben} decrepitiert das Mineral und giebt ein Sublimat
von rö ^{thlichgelbem Schwefelarsen}, ähnlich im offenen Rohr
lebst ^{weissem Anflug und schwefliger Säure}. Geröstet und
mit B ^{orax Reactionen für Eisen und Nickel}, bei Zusatz von
Gold ^{Reaction auf Kobalt}.

wei Analysen lieferten folgendes Resultat:

Arsen	.	.	.	34,45	35,84	(als Mg_2As bestimmt)
Schwefel	.	.	.	20,01	19,75	(als BaS bestimmt)
Nickel	.	.	.	21,59	23,16	(getrennt einmal durch
Eisen	.	.	.	13,12	11,02	BaC , das anderemal durch
Kobalt	.	.	.	6,32	6,64	Behandlung der Sulfurete
Mangan	.	.	.	0,33	0,33	mit Salzsäure)
Kupfer	.	.	.			
Magnesia	.	.	.		Spuren	
Unlösliches	.	.	.	0,66	0,66	
	.	.	.	2,71	2,60	

So weit wie die bisherigen Analysen des Gersdorffits von
der für ihn angenommenen Formel $Ni(SAs)_2$ abweichen, so ist
es auch mit den obigen der Fall. Diese ähneln am meisten
den des Minerals von Schladming, welches ebenfalls durch
einen wesentlich von geringen Gehalt an Arsen sich aus-
zeichnet.

LXXIII.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefel-
saures Eisenoxydul.

Von

Franz Stolba.

Ich habe ^{früher} (dies. Journ. 99, 54) ein Verfahren be-
schrieben, schwefelige Säure durch Einwirkung des Schwefels
auf gewisse entwässerte Sulfate, namentlich Eisenvitriol, zu
gewinnen. Da ich seither von dieser Methode sehr oft Ge-
brauch gemacht habe, fand ich zunächst, dass der verblei-
bende Rückstand nur unter besonderen Verhältnissen Schwe-
felwasser- und demnach zur Entwicklung von Schwefelwasser-

stoff geeignet sei, dass ferner auch der dabei statt chemische Process nicht so einfach sei, wie ich an Diese Widersprüche veranlassten mich, den Process studiren.

Die Mischung von 1 Theil Schwefel mit 2,4 Theilen entwässerten Eisenvitriols wurde bei wechselnder Temperatur erhitzt.

Die Erhitzung wurde je nach Bedarf entweder der (lebhaften) Entwicklung der schwefligen Säure oder deren Aufhören unterbrochen und der Rückstand gleich dem Erkalten gemengt, zerrieben und in trockenen und verschliessbaren Gefässen aufbewahrt. Er wurde gleich der Analyse und der mikroskopischen Untersuchung unterworfen.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt: Eine gewogene Menge, meist 0,5 bis 1,0 Grm., wurde bei schwachem Feuer in einem Platintiegel zunächst bei schwacher und hernach bei der heftigsten Rothglühhitze geröstet. Bei beobachtete ich stets die Bildung starker Nebel aus schwefelreicher Schwefelsäure und zwar am deutlichsten bei der Rothglüh. Durch diese Behandlung, welche je nach Quantum 1—2 Stunden erfordert, wird der Rückstand aus rothem *reines Eisenoxyd* verwandelt, dessen Gewicht constant blieb.

Aus der Quantität dieses Eisenoxys lässt sich der Gehalt des Rückstands berechnen. Ein anderer Theil wurde im *Wasserbade* mittelst reiner Salpetersäure oxydirt und in Lösung gebracht. In dieser wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum etc. gefällt. Aus dem Gewicht des erhaltenen reinen schwefelsauren Baryts wurde der Gehalt berechnet.

Ein dritter Theil wurde mit Wasser und Salzsäure haltend gekocht und im Filtrat die Schwefelsäure durch Baryt gefällt. Hierbei entwickelt sich stets etwas Schwefelwasserstoff. Es blieb ein Rückstand von Doppelschwefeleisen.

Ein vierter Theil endlich wurde mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser unter öfterem Rühren einige Tage lang behandelt und das Filtrat mit Chamäleon gemessen.

wurde sorgfältig darauf geachtet, ob sich kein Schwefelwasserstoff entwickle, in welchem Falle die Bestimmung mit Chamäleon unbrauchbar gewesen wäre.

Aus den erhaltenen Zahlenangaben lässt sich nun *zunächst* leicht berechnen, wie viel Procent Eisen, Schwefel und Sauerstoff (diesen durch Differenz) der Rückstand enthalte.

Auch über die im Rückstande etwa enthaltene Menge unzersetzten Eisenvitriols lässt die Analyse keinen Zweifel. Dagegen ist es schwierig zu entscheiden, in welchen Verbindungsformen die alsdann restirenden Eisen, Schwefel und Sauerstoff vorkommen, und hier bietet das chemische Verhalten eben so wenig Anhaltspunkte wie die physikalischen Eigenschaften.

Dieses Allgemeine vorausgesetzt, wird das Specielle bei den einzelnen Versuchen zu besprechen sein.

I. Versuch. Bei diesem befand sich die Mischung in einer engen, 6 Zoll langen, mit einem Gasleitungsrohr abgesperrten Eprouvette. Dieselbe wurde um ihre Achse gedreht, während das Gemische der Hitze einer einfachen Spirituslampe ausgesetzt blieb. Diese ward nicht bis zum Glühen gesteigert und reichte eben aus, um den überschüssigen Schwefel zu verdampfen. Sobald sich aus der erhitzten Masse kein Schwefeldampf weiter entwickelte, stellte ich die Erhitzung ein, obgleich noch sehr viel schweflige Säure frei wurde. Nach dem vollständigen Erkalten und Entleeren der erhitzten Masse mengte man selbe sehr gut, um sie ganz gleichförmig zu erhalten und schritt gleich zur näheren Untersuchung derselben. Der Rückstand stellte ein sammtschwarzes Pulver dar und besass den Geschmack des Eisenvitriols. Unter dem Mikroskope konnte neben einer schwarzen Masse noch viel unzersetzt gebliebener Eisenvitriol erkannt werden. Die schwarze undeutlich wahrnehmbare Masse zeigte im gedämpften Lichte ein deutliches Schimmern und war in hohem Grade magnetisch. Säuren lösten in der Kälte Eisenvitriol auf, sonst war keine weitere Einwirkung zu bemerken; beim Kochen mit Salzsäure entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff und es blieb ein Rückstand von Doppelschwefeleisen. — Die in der salzsauren Lösung gefundene Schwefelsäuremenge passte voll-

kommen zu der von dem schwach sauren Auszug
brauchten Chamäleon-Quantum, so dass sich mit Sichel
ergab, der Rückstand enthalte bloss wasserfreien Eisen
und kein schwefelsaures Eisenoxyd, und zwar nicht w
als 50,84 p.C. desselben. Berechnet man die noch verb
den Mengen von Eisen und Schwefel auf Procente, s
bleibt noch ein Rest, der nur Sauerstoff sein kann, we
anderer Körper vorhanden ist. — Das vorhandene E
kann nun entweder ein mechanisches Gemenge von
stoffverbindungen des Eisens mit Schwefelverbindunge
selben Metalls sein, oder ein Oxysulfid oder ein Geme
beiden. Ich konnte durch den Versuch bisher nie
scheiden, welcher Fall hier zutrifft, da bisher die n
chemischen Anhaltspunkte mangeln, welche hier ein s
Urtheil ermöglichen würden; allein in Berücksichtigu
physikalischen Eigenschaften und des chemischen Ver
möge der Rückstand bis auf weiteres in der folgend
sammenstellung der Uebersichtlichkeit wegen als ei
inniges mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd m
höheren Schwefelungsstufe des Eisens angesehen werd

Nach dieser Betrachtungsweise hätte die chemisch
lyse folgendes Resultat ergeben:

	p.C.	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3)	50,84	Eisen
Eisenoxyduloxyd (Fe_2O_3)	8,63	Schwefel
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3)	40,53	Sauerstoff
Summa	100,00	

II. Versuch. Dieser wurde in ganz gleicher Art an
etwas kleineren Quantum angestellt; der Rückstand
ähnliche Eigenschaften wie bei Versuch I. Die Ana
derselben Art gedeutet ergab:

	p.C.	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3)	44,08	Eisen
Eisenoxyduloxyd (Fe_2O_3)	3,04	Schwefel
Siebenachtelschwefeleisen (Fe_7S_8)	52,88	Sauerstoff
Summa	100,00	

Mit Salzsäure erwärmt entwickelte der Rücksta
Schwefelwasserstoffgas.

III. Versuch. Bei diesem wurde die Mischung in einer Eprouvette mittelst der Gaslampe bei heftiger Rothglühhitze so lange erhalten, bis sich während längerer Zeit nur sehr wenig Gas entwickelte. Während des Erhitzens wurde die Röhre um ihre Achse gedreht, um nach und nach alle Theilchen der höchsten Hitze auszusetzen. Der Rückstand war schwarz und in hohem Grade magnetisch, er besass nur einen schwachen Geschmack.

Die Analyse ergab:

	p.C.	Oder anders
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3)	6,88	6,88
Eisenoxyduloxyd (Fe_2O_3)	46,15	Eisen . . 59,38
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3)	46,97	Schwefel . 21,01
Summa	100,00	Sauerstoff . 12,73
		100,00

Mit Salzsäure erwärmt, gab die Masse wenig Schwefelwasserstoffgas.

IV. Versuch. Hierbei wurde die Mischung in einem Verbrennungsrohre der höchsten Hitze, welche dasselbe, ohne zu schmelzen, aushalten konnte, ausgesetzt und, nachdem sich nur wenig schweflige Säure entwickelte, dem Erkalten überlassen. Dann wurde der Rückstand zerrieben und gut gemengt in einem anderen Verbrennungsrohre erhitzt, wobei nunmehr wenig schweflige Säure frei wurde. Es wurde darauf gesehen, dass vor der zweiten Erhitzung kein Schwefel aus dem vorderen Theile des ersten Rohres dazu komme; die Erhitzungen wurden der beschickten Länge des Rohres entlang *gleichmässig* unterhalten und nur *allmählich* gesteigert.

Der Rückstand besass eine graulich-schwarze Farbe und ergab:

	p.C.	Oder anders
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3)	2,43	2,43
Eisenoxyduloxyd (Fe_2O_3)	38,64	Eisen . . 62,11
Vierfüntelschwefeleisen (Fe_4S_6)	58,93	Schwefel . 24,80
Summa	100,00	Sauerstoff . 10,66
		100,00

V. Versuch. Bei diesem wurde der Rückstand von Versuch IV mit dem halben Volum Schwefelpulver innig gemengt und in einer Eprouvette unter stetem Drehen derselben um ihre Achse einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze

ausgesetzt. Die Mischung entwickelte viel Schwefeldampf und etwas schweflige Säure. Nachdem die Entwicklung der letzteren sehr schwach geworden, liess ich erkalten, men- abermals mit derselben Menge Schwefel und verfuhr in ganz gleicher Weise. Nunnmehr war die Entwicklung der schwefligen Säure kaum bemerkbar. Das ursprünglich kastanienbraune Pulver wurde schon durch die erste Behandlung mit Schwefel gelblichgrau, in noch höherem Grade durch die zweite. Der Rückstand war nicht magnetisch.

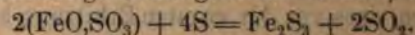
Die Analyse ergab:

Schwefelsaures Eisenoxydul . .	Spur
Eisen	46,69 p.C.
Schwefel	53,31
Summa	100,00 p.C.

Der Rückstand bestand demnach, abgesehen von einer unbedeutenden Spur beigemengten Eisenvitriols, aus reinem Doppelschwefeleisen, denn die Formel FeS_2 verlangt Eisen = 46,67 p.C., Schwefel 53,33.

Aus diesen Versuchen ergibt sich Folgendes:

Wird das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Schwefelpulver erhitzt, so wirkt zunächst der Schwefel auf das Sulfat der Art ein, dass eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens und schweflige Säure gebildet werden; z. B. etwa



Da diese Einwirkung bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher der Schwefel verdampft, so bleibt je nach Umständen mehr oder weniger schwefelsaures Eisenoxydul unverändert, indem sich immer ein Theil des Schwefels sublimirt, ohne eingewirkt zu haben.

Das entstehende innige Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefeleisen wirkt bei einer Temperatur, bei welcher keine der vorhandenen Verbindungen für sich zersetzt wird, auf einander mit Leichtigkeit ein, wobei schweflige Säure entwickelt wird und (neben noch etwa unzersetztem Eisenvitriol) ein Rückstand bleibt, der je nach Umständen wechselnde Mengen von Eisen, Schwefel und Sauerstoff enthält. Bei dem Umstande, dass die Zeitdauer der Einwirkung, die Höhe der Temperatur, die Menge d

einwirkenden Schwefels, den Verlauf des Processes beeinflussen, da man ferner immer *Schichten* erhitzen muss, bei denen die Einwirkung am Boden eine andere ist als in der Mitte und an der Oberfläche, eben zufolge der ungleichen Temperatur, ist, wie die Analysen der erhaltenen Rückstände lehren, kein völlig gleichartiges Product zu erzielen und hat man es hier wohl stets mit Gemengen *einiger Endproducte* zu thun.

Diese nicht constant bleibende Zusammensetzung macht es auch vorläufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, wofür man den Rückstand anzusehen habe. Er kann, wie bereits erwähnt, ein Gemenge sein von Eisenoxyden: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd mit Schwefelungsstufen des Eisens; er kann aber auch chemische Verbindungen von Oxyden mit Sulfiden, d. h. Oxysulfide enthalten oder endlich ein Gemenge beider sein. Um hier mit Sicherheit entscheiden zu können, müsste man aus dem Rückstande auf irgend eine Weise solche wohl charakteristische und constant zusammengesetzte Verbindungen abscheiden können, was mir aber bisher nicht gelungen ist.

Das chemische Verhalten gegen Säuren in der Kälte und Hitze bietet ebenfalls keine *sicheren* Anhaltspunkte dar, da, um nur ein Beispiel anzuführen, ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd etwa mit Fe_2S_3 dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigen *könnte*, wie eine analoge chemische Verbindung.

Allerdings könnte man aus dem Verhalten der concentrirten Salzsäure zu den Rückständen in der Kälte auf die Existenz ziemlich beständiger Oxysulfide schliessen; denn bei der gegebenen Deutung der Analysen, wo ich neben Eisenoxyduloxyd verschiedene Schwefelungsstufen des Eisens berechnete, sollte man erwarten, dass selbe in der Kälte Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollten, da es bekannt ist, dass alle unter dem Doppelschwefeleisen liegenden Sulfide fein zerrieben und mit Säuren übergossen, schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickeln.

Hiergegen wäre zu bemerken, dass ein Körper bei Anwesenheit eines anderen oft schwieriger oder gar nicht ange-

griffen wird, ja selbst für sich unter Umständen ein anderes Verhalten zeigt; so wird z. B. Einfachschwefeleisen manchen nicht näher bekannten Umständen passiv.

Wie wenig die magnetischen Eigenschaften entscheiden, lehrt schon der Umstand, dass der Rückstand von Vers. sehr magnetisch ist und vollständig vom Magnete gelöst wird, obwohl er die Hälfte seines Gewichts Eisenvitriol enthält, welcher in höchst feiner Zertheilung beigemischt erscheint. Wahrscheinlich dürfte das Verhalten der Eisenoxyde: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd beim Erhitzen mit Schwefel zur Deutung des Processes und der Endprodukte viel beitragen und bin ich soeben mit dem Studium desselben beschäftigt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass es zufolge der stattfindenden chemischen Processes zum Behufe der Darstellung der schwefligen Säure durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol mit Schwefel räthlich erscheint, weniger Schwefel anzuwenden, als ich ursprünglich empfahl, und zwar auf Grund zahlreicher Versuche auf 1 Th. Schwefel 1 Th. Eisenvitriol zu nehmen. — In diesem Falle entsteht nur wenig Schwefeldampf, während er nach der ersten Vorversuch reichlicher, mitunter lästiger Menge auftritt, ohne dass die Entwicklung der schwefligen Säure minder reichlich wäre.

LXXIV.

Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol.

Von

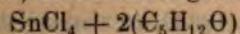
A. Bauer und E. Klein.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien
Jan. Febr. 1868.)

Zinnchlorid verwandelt bekanntlich beim Erhitzen gewöhnlichen Aethylalkohol in Aether und Aethylchlorid, während ein Rückstand von Zinnoxid zurückbleibt. Wenn man einen Ueberschuss von Zinnchlorid an, so destillirt

anfangs unverändert, während später eine Verbindung desselben mit Chloräthyl erscheint. Ist dagegen eine grössere Menge von Alkohol vorhanden, so destillirt anfangs ein Gemenge von Aether und Aethylchlorid über und zuletzt eine Verbindung des letzteren mit Zinnchlorid.

Von der Reaction des Zinnchlorids auf Amylalkohol wissen wir nur durch Gerhardt, dass sich der Amylalkohol durch Zinnchlorid roth färbt und Krystalle liefert, welche durch Wasser und auch an feuchter Luft zersetzt werden. Lässt man nach Versuchen, die wir über diesen Gegenstand angestellt haben, wasserfreies Zinnchlorid vorsichtig unter Vermeidung von Luftzutritt zu reinem Amylalkohol treten, welcher durch eine Frostmischung auf 10—17° C. unter Null abgekühlt ist, so erhält man eine nahezu farblose Krystallmasse, welche sich an der Luft leicht zersetzt und beim Erwärmen eine röthliche Farbe annimmt. Die Analyse dieser Krystalle zeigte, dass sie aus 1 Mol. Zinnchlorid und 2 Mol. Amylalkohol bestehen, also nach folgender Formel:



zusammengesetzt sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

0,7659 Grm. Substanz ergaben 0,3938 Grm. Wasser und 0,7714 Grm. Kohlensäure.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff . .	27,46	27,52
Wasserstoff . .	5,70	5,50

Das Zinnchlorid-Amylalkoholat stellt farblose tafelförmige Krystalle dar, welche an der Luft rasch zerfliessen und durch Wasser augenblicklich in Zinnchlorür, Salzsäure und Amylalkohol zersetzt werden. Dieselben lösen sich in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und können aus diesen Lösungen auch über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

Werden die Krystalle dieses Zinnchlorids-Amylalkoholats in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100° C. er-

hitzt und hierauf der Röhreninhalt der Destillation unterworfen, so erhält man neben einer gelblichen Flüssigkeit weisse federartige Krystalle, welche sich theils aus der Flüssigkeit ausscheiden, theils im Destillationsrohre abscheiden. Diese Krystalle ergaben, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

0,681 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom keinen Kohlenstoff und 0,1331 Grm. Wasserstoff.
0,4214 Grm. Substanz gaben 0,2034 Grm. SnO_2 .

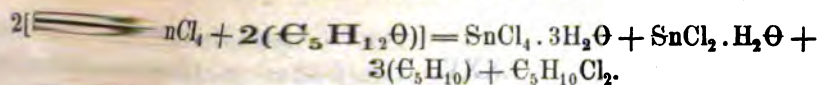
100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Zinn	37,5	37,9
Wasserstoff	1,9	2,1

Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Zusammensetzung des von Casselmann beschriebenen Zinnchlorids von der Formel $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalilösung der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe begann bei 40°C . zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 170°C . und dann langsam bis gegen 400°C . über 170°C . siedende Partie des Destillats enthält 78,8 p.C. Kohlenstoff und 15,8 p.C. Wasserstoff 4,9 p.C. Sauerstoff und bestand wohl aus, mit etwas Chloramylen verunreinigten Polyamylenen. Der flüchtigste Theil des Destillats ergab ein ziemlich reines Amylen und der von $100-170^\circ \text{C}$. übergehende Antheil schied, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, kleine Mengen von Chlorkalium ab und dürfte wohl hauptsächlich aus Amylenchlorid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, bestehen.

Eine genaue Trennung der einzelnen in dem Destillat enthaltenen Verbindungen ist indess, wegen der grossen Menge von verschiedenen chemischen Verbindungen, welche gegeben wurden, nicht gelungen. In der That entstehen bei der Reaction neben Amylen und Amylenchlorid auch gechlortes Amylen, dann die polymeren Modificationen des Amylens, wohl auch kleine Mengen von gechlorten Derivaten. Der bei der Zersetzung des Zinnchlorid - Amylalkohols sich gehende Hauptprocess dürfte somit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilösung gereinigte Destillat enthielt daher hauptsächlich auf 1 Mol. Amylenchlorid 3 Mol. Amylen, letzteres jedoch in polymeren Modificationen. Dieses Gemisch enthält nach der Rechnung 20 p.C. Chlor und die Menge des im Destillate gefundenen Chlors betrug 18 p.C., was noch zur Bestätigung der obigen Gleichung angeführt werden mag. Uebrigens wurde, um den Process etwas näher kennen zu lernen, auch die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylen studirt. Die beiden Körper wirken unter Erwärmen und Abscheidung eines weissen krystallinischen Körpers, auf einander ein. Erhitzt man das Flüssigkeitsgemisch, welches einen Ueberschuss von Amylen enthält, in einer zugeschmolzenen Röhre durch einige Zeit auf 100° C. und unterwirft man hierauf dasselbe der Destillation, so findet man bei der nachherigen Untersuchung das Zinnchlorid im Rückstande sowohl als im Destillate theilweise zu Zinnchlortür reducirt, während das Amylen theils in Zinnchlorides Amylen theils in Amylenchlorid übergegangen ist. Der grösste Theil des überschüssig zugesetzten Amylen wird in die polymeren Modificationen verwandelt, so dass das mit Wasser gewaschene Destillat allerdings bei 40° C. zu sieden beginnt, der Siedepunkt aber bald höher und schliesslich langsam bis über 400° C. steigt.

Das Zinnchlorid ist also, eben so wie das Chlorzink und wie die Schwefelsäure im Stande, das Amylen beim Erhitzen in seine polymeren Modificationen zu verwandeln.

LXXV.

Ueber das Aufsuchen von Ammoniak: in thierischen
Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben
in einigen seiner Verbindungen.

Von

Ernst Brücke.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Jan. u. Febr. 1868.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sind im Winter 1866 bis 1867 begonnen worden. Anderweitige Arbeiten verhinderten mich damals sie so weit zu führen, wie ich beabsichtigte, und später musste ich sie ganz ruhen lassen, weil in der warmen Jahreszeit zu keinen verlässlichen Resultaten geführt haben würden. B. W. Richardson (the cause of coagulation of the blood. Astley Cooper price essay for 1858. London 1858. 8°) glaubte bekanntlich gefunden zu haben, dass das Blut beim Gerinnen schon bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Ammoniak an die Atmosphäre abgibt und gründete darauf eine eigene Theorie der Blutgerinnung.

Diese Theorie ist seitdem ausführlich widerlegt worden und ausserdem haben Kühne und Strauch**), die ein vorwurfsfreieres Verfahren als Richardson anwendeten, dem Blute erst dann Ammoniak erhalten, wenn es auf mindestens 40° erwärmt wurde.

Nichts desto weniger giebt frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, freilich in sehr geringer Menge.

Um es nachzuweisen, wende ich folgendes Verfahren an. Ich nehme eine flache Dose aus Glas mit aufgeschmirgeltem Deckel. An letzteren klebe ich mittelst Wachs eine wei-

*) J. Lister: On a case of spontaneous gangrene from arterio-sclerosis and on the causes of coagulation of the blood in diseases of the blood vessels: Edinburgh medical journal No. 34 (April 1858), p. 893. Ich selbst: Notice of further researches of the coagulation of the blood. Ibid. No. 54 (Dec. 1859), p. 536.

**) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften, redigirt von L. Hermann, 1864, S. 561.

Porcellanscherbe. Diese benetze ich mit sehr verdünnter Schwefelsäure, nachdem ich mich vorher überzeugt habe, dass dieselbe mit dem Nessler'schen Reagens keine Spur von Ammoniakreaction giebt. (Ich habe bei späteren Versuchen des Vergleichs halber und ganz mit demselben Resultate statt der verdünnten Schwefelsäure mehrfach auch Lösungen von Weinsäure und von Oxalsäure angewendet. Das Wasser, in dem man löst, kann ammoniakfreies Brunnenwasser sein. In meinen Versuchen wurde stets solches angewendet, das durch Destillation von einer Weinsäurelösung gewonnen war. Das gewöhnliche destillirte Wasser enthält bekanntlich mehr Ammoniak als die besseren Brunnenwässer.) Nun lasse ich in die Dose direct aus der Ader eines Hundes Blut rinnen und setze den Deckel auf, nachdem ich seinen Rand behufs des besseren Verschlusses mit etwas Oel benetzt habe. Das Ganze bleibt eine Stunde lang auf dem Fenstertische eines Zimmers stehen, das bis auf 18–20° C. geheizt wird. Nach Verlauf derselben hebe ich den Deckel ab und tröpfe auf die Scherbe Nessler'sches Reagens*). Dasselbe weist deutlich Ammoniak nach. Die Scherbe aus einem zur selben Zeit und am selben Orte angestellten Gegenversuche, bei welchem sich statt Blut Wasser in der Dose befand, bleibt, mit dem Reagens geprüft, vollkommen weiss. Dagegen geben Blutkuchen und Serum, getrennt in neue Dosen gebracht, im Verlauf weiterer 2–3 Stunden noch wieder Ammoniak ab.

Auch Kaninchenblut giebt unter denselben Umständen Ammoniak ab, aber in noch viel geringerer Menge als das Hundeblood, in der That nur in schwachen, wenn auch deutlichen Spuren.

Ich habe mich dieses Verfahrens unter steter Anstellung von Parallelversuchen bedient, um auch anderswo der Ammoniakentwickelung nachzuforschen.

*) Das Nessler'sche Reagens wurde von mir stets nach Hadow's Vorschrift bereitet. Man löst 2½ Unzen Jodkalium in 10 Unzen Wasser und fügt dazu so lange Sublimatlösung, als man den Niederschlag noch durch Schütteln wieder auflösen kann. Dann fügt man 6 Unzen Kali im gleichen Gewichte Wasser gelöst hinzu und verdünnt das ganze mit Wasser bis zum Volumen von 1 Quart.

Speichel entwickelt bedeutende Mengen von Ammoniak, und dasselbe rührt hier nicht etwa blos vom Tabakrauche oder von cariösen Zähnen her, denn Dr. Sigmund M., der im vergangenen Winter in meinem Laboratorium arbeitete, hielt aus seinem Speichel deutlich Ammoniak, obgleich er vollkommen gesunde Zähne hatte und sich zur Zeit der Untersuchung des Rauchens enthielt.

Auch bei directem Zusatze von Nessler'schem Reagens zu Speichel bräunt sich derselbe stark.

Frisches Hühnereiweiss zeigt auf die obige Weise gar keine Ammoniakentwicklung.

Harn entwickelt Ammoniak ohne allen Zusatz und bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenn er entschieden sauer reagirt. Trüber, nur schwach sauer reagirender Harn entwickelt solches in relativ beträchtlicher Menge.

Wenn auch an dem Vorkommen von Ammoniak im Harn nicht mehr gezweifelt wird, so ist es doch gewiss im Augenblicke befremdend, dass eine gegen Lakmuspapier reagirende Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak entwickelt; aber das Auffallende verliert sich, wenn man die Erscheinung im Zusammenhange mit anderen Thatsachen betrachtet.

Bence Jones (Proceedings of the chemical society, Vol. II, p. 244) fand schon im Jahre 1844, dass ammoniakalischer Urin, wenn er auf blauem Lakmuspapier eintropfen gelassen wird, dieses röthete. Dasselbe geschah durch normalen Urin, wenn er Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt hatte.

Eben so verhielt sich eine Lösung von harnsaurem Ammoniak in Wasser, ebenso hippursaures Ammoniak, auch Ammoniak im Ueberschuss in Wasser gelöst. Ferner essigsaures, oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures, schwefelwasserstoffsaures, salzsaures, benzoësaures, phosphorsaures, kohlensaures Ammoniak. Kohlensaures gab die schwache Spur von Roth. Die Temperatur war etwa 67,7° F.

Wenn harnsaures Ammoniak gelöst und dann die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wurde, so liess das Mikroskop im Rückstande einzelne Krystalle von harnsaurem Ammoniak nach.

Gladstone (Report 27 British association f. 1857 Not. and Abstr. 48; Kopp und Will, Jahresber. f. 1859, p. 118) fand, dass schwefelsaures, oxalsaures und phosphorsaures Ammoniak beim Kochen Ammoniak abgeben und krystallisiertes citronensaures Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert.

Es ist aber auch keine seltene Erscheinung, dass Ammoniaksalze selbst der stärksten Säuren in ihren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur so viel Ammoniak verlieren, dass sie mehr oder weniger stark saure Reaction annehmen. Wenn ich zu verdünnter Schwefelsäure so viel Ammoniak setze, dass die Flüssigkeit Lakmus nicht mehr röthet und sie dann bis zum anderen Tage in einer flachen Schale offen stehen lasse, so reagirt sie wieder entschieden sauer, das blaue Lakmuspapier färbt sich gleich beim Eintauchen roth.

Saures weinsaures Ammoniak, genau mit Natron neutralisirt, giebt Ammoniak ab, das sich schon im Verlaufe einer Stunde durch das eingangs beschriebene Verfahren nachweisen lässt.

Mit Ammoniak neutralisirte Oxalsäure erhält ihre neutrale Reaction länger, aber wenn beim allmählichen Verdunsten der grössere Theil des oxalsauren Ammoniaks bereits herauskrystallisirt ist, so röthet die Mutterlauge auch Lakmus, wenn auch nicht sehr stark.

Reines salpetersaures Ammoniak mit so viel NH_3 versetzt, dass es neutral oder alkalisch reagirt, verliert diess NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur wieder und nimmt wieder saure Reaction an.

Salmiaklösung giebt, selbst wenn sie Lakmus schwach röthet, schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, das auf die oben erwähnte Weise leicht durch das Nessler'sche Reagens nachgewiesen werden kann.

Versetzt man eine sauer reagirende Chlorcalciumlösung mit Ammoniak im Ueberschuss und lässt sie im offenen Gefässe stehen, so bedeckt sie sich mit einer sehr feinen Krystallhaut, deren Krystalle sich als aus kohlensaurem Kalke bestehend erweisen.

Diese kann durch Einwirkung von kohlensaurem Am-

moniak entstanden sein; aber das grossen Mengen der Chlorcalciumlösungen für Ammoniak aus sich den Kalk aus sich verdrängt. Nichts destoweniger dunstet sich bei höherer Temperatur das Ammoniak allmählich ab. Die Löslichkeit nimmt wieder saure Reaction an.

Interessanter ist es, wenn man Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak entwickeln lassen, denen gar kein Ammoniak nachweisbar ist.

Ein Beispiel dafür ist folgendes: Wenn man Blutlaugensalz, Braunstein und Pottasche dargestellt, der mit dem Nessler'schen Reagens einen Niederschlag giebt, in ammoniakfreiem Wasser

und dieser Lösung $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{Ca} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ oder $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{Mg} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ oder $\begin{matrix} \text{PO} \\ 2\text{Na} \\ \text{H} \end{matrix}$

so entwickelt sie Ammoniak. $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{Ca} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ und $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{Mg} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ trotz ihrer geringen Löslichkeit selbst eine stärkere

Ammoniakentwicklung ein als das in Lösung zugesetzte

Ein Parallelversuch mit blosser Harnstofflösung

Ammoniak. Auch auf Zusatz von $\begin{matrix} \text{PO} \\ \text{Ca} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{O}_3 \end{matrix} \right\}$ oder $\begin{matrix} \text{PO} \\ \text{Mg} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_3 \\ \text{O}_3 \end{matrix} \right\}$

wickelten sich aus Harnstofflösung nur kaum merkliche Mengen von Ammoniak. Dagegen trat die Reaction deutlich ein

$\begin{matrix} \text{B}_4 \\ \text{Na}_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_7 \\ \text{O}_7 \end{matrix} \right\}$ oder MgO hinzugesetzt wurde.

Prüft man nun solche Flüssigkeiten, die schon Ammoniak abgegeben haben, direct mit dem Nessler'schen Reagens, so weist dieses nur Harnstoff, aber kein Ammoniak nach.

Ich habe frisch geschmolzenes Aetzkali in ammoniakfreiem Wasser gelöst und dann in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Harnstoff zergehen lassen. Die Flüssigkeit entwickelte nach meiner Methode geprüft reichlich

Nachdem sie diess gethan, nahm ich eine Probe aus ihr und setzte Nessler'sches Reagens zu. Es entstand nur der weisse, von Harnstoff herrührende Niederschlag.

Man könnte einwenden, dass diess Verfahren weniger empfindlich sei, weil der gelbbraune Niederschlag leicht durch den weissen verdeckt werden kann; man kann sich aber davor schützen, indem man das Reagens tropfenweise zusetzt. Der weisse Niederschlag entsteht dann nicht sofort; beim Zusetzen der ersten Tropfen bleibt die Flüssigkeit unverändert, wenn man aber dann ammoniakhaltiges Wasser hinzufügt, so entsteht sogleich eine gelbbraune Färbung, beziehungsweise ein gelbbrauner Niederschlag. Die relative Menge des Ammoniaks, welche sich in der Flüssigkeit befand, war also jedenfalls sehr gering im Vergleich zu derjenigen, welche sich in der auf der Porcellanscherbe befindlichen Säure angesammelt hatte, sie war so gering, dass sie sich durch das empfindlichste Ammoniakreagens, welches uns zu Gebote steht, nicht nachweisen liess.

Bei der verhältnissmässig geringen Geschwindigkeit, mit der Ammoniak und vielmehr noch kohlen saures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen verdünnten Lösungen entweicht, führt uns diess zu der Idee, dass nicht nur die Ammoniakentwicklung, sondern vielleicht auch die Ammoniakbildung lediglich an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfindet.

Man kann sich vorstellen, dass durch die Einwirkung des Alkalis oder der alkalisch reagirenden Salze der Zusammenhang des Harnstoffmoleküls zwar gelockert wird, dass aber die Zersetzung zunächst nur an der Oberfläche zu Stande kommt, wo den centrifugalen Tendenzen des Ammoniakmoleküls freier Raum gegeben ist.

Ich verschloss eine Lösung von Harnstoff in Aetzkali in eine zugeschmolzene Glasröhre und liess dieselbe 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann öffnete ich sie und fügte Nessler'sches Reagens hinzu. Nun erhielt ich allerdings einen gelben Niederschlag, aber derselbe war keineswegs so tief gefärbt, wie er es hätte sein müssen, wenn sich in den 14 Tagen 336mal so viel Ammoniak gebildet und

angesammelt hätte, wie eine solche Lösung im Laufe der Stunde an die Luft abgiebt.

Die Thatsache, dass der reine Harnstoff in allen reagirenden Flüssigkeiten Ammoniak entwickelt, zeigt die Trüglichkeit verschiedener zur Aufsuchung des Ammoniaks empfohlener Methoden. Früher empfahl man die zu untersuchende Substanz mit Kalilauge zu übergiessen, um zu sehen, ob sie dann schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak entwickelt. Aber selbst eine so stabile Verbindung, wie Harnsäure, hält diese Probe nicht aus. Sie entwickelt Ammoniak und zwar in solchen Quantitäten, dass man es auf Hämatoxylinpapier und auch mit gut bereitetem rothem Litmuspapier leicht nachweisen kann. Ich habe mich durch Harnsäure überzeugt, die ich theils umkrystallisirt, theils mehrmals mit Wasser ausgekocht hatte. Später, als man Kali fürchten gelernt hatte, schrieb man vor, es nicht zu trüben, nur verdünnt anzuwenden, und endlich wurde empfohlen die von Boussingault empfohlene *Magnesia usta* zu verwenden.

Auch sie ist nicht vorwurfsfrei, da sie, wie wir oben gesehen haben, mit dem Harnstoff, also voraussichtlich auch noch mit vielen anderen stickstoffhaltigen Verbindungen keine Ammoniaksalze sind, Ammoniak liefert. Aber sie hat doch vor dem Kali den sehr grossen Vorzug, dass sie weniger energisch einwirkt und wegen ihrer geringen Löslichkeit stets nur in beschränkter Menge zur Action kommt, während sie andererseits doch das Ammoniak, wie es aus allen Ammoniaksalzen nach und nach vollständig ausgetrieben wird, treibt. Die Menge des sich entwickelnden Ammoniaks ist deshalb, welche in Betracht gezogen werden muss. Zur Entscheidung der Frage, ob in einem Gemenge von unbekannter Zusammensetzung auch Spuren von fertig gebildetem Ammoniak enthalten seien, ist die *Magnesia usta* gleichfalls unbrauchbar. Ich habe versucht andere Erden oder deren ammoniak reagirende Salze der *Magnesia usta* zu substituiren, habe aber nichts gefunden, was ich mit vollem Vertrauen empfehlen könnte.

Ausgedehntere Anwendung noch als diese Erden dürfte mir eine Flüssigkeit finden zu können, welche ich d

bereite, dass ich einer ammoniakfreien Bleizuckerlösung so viel von einer ammoniakfreien Kalilösung zusetze, dass sie rothes Lakmuspapier bläut, andererseits aber mit blauem Lakmuspapier geprüft, beim Eindringen von der direct benetzten Stelle aus noch einen entschieden rothen Rand hervorbringt. Eine solche Lösung, die unfiltrirt angewendet wird, entwickelt wenigstens aus Harnstoff kein Ammoniak, während sie solches aus einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Ammoniak reichlich entweichen macht, unverhältnissmässig reichlicher als es die Lösungen dieser Salze für sich allein abgeben.

Als allgemein entscheidend kann man indess auch die Anwendung dieses Reagens nicht ansehen, so lange man das Verhalten der anderweitigen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche ausser den Ammoniaksalzen etwa noch in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorkommen können, nicht kennt.

Eben so wenig weiss ich bis jetzt, wie man entscheiden will, ob das Blut Spuren von Ammoniaksalzen enthält oder ob das Ammoniak, welches es entweichen lässt, lediglich Zersetzungsproducte anderweitiger stickstoffhaltiger Substanzen ist. Dass das Blut, wenigstens das des Hundes, keine irgend wie beträchtliche Mengen von Ammoniaksalzen enthält, davon habe ich mich durch einen Versuch, den ich nur zweimal, aber mit völlig gleichem Resultate angestellt habe, überzeugt. Ich fing das Blut in seinem gleichen Volum reiner Bleizuckerlösung auf, mischte es damit und goss einen Theil in zwei der eingangs beschriebenen gläsernen Dosen, wie sie mir zur Prüfung auf entweichendes Ammoniak dienten; die übrige Flüssigkeit filtrirte ich, fällte das Filtrat mit Oxalsäure, filtrirte wieder und übersättigte mit Kali.

Diese Flüssigkeit zeigte sofort mit Nessler'schem Reagens gemischt, kein Ammoniak an, wohl aber trat eine gelbe Färbung ein, als diesem Gemische einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzugesetzt wurden, zum Zeichen, dass sich in der Flüssigkeit keine Substanz befand, welche die Nessler'sche Reaction hindert *).

*) Zu den die Reaction hindernden oder doch erschwerenden Substanzen scheint das Albumin zu gehören. Bringt man in ammoniak-

Die Prüfung der Porcellanscherben in den Dosen zeigte gleichfalls kein Ammoniak an. Es war hiermit dem Einwande begegnet, dass vielleicht das Blut während des Filtrirens sein Ammoniak abgegeben habe, denn gab es schon mit Bleizucker gemischt kein Ammoniak ab, so konnte es noch weniger solches abgeben, nachdem noch Oxalsäure im Ueberschuss hinzugefügt war.

Das Verhalten einer Substanz gegen Nessler's Reagens kann uns auch gelegentlich als Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage dienen, ob dieselbe ein wahres Ammoniaksalz sei oder nicht. Für das letztere wird man sich meiner Ansicht nach entscheiden müssen, wenn die reine Substanz die Reaction nicht giebt; tritt dieselbe ein, so wird noch weiter zu untersuchen sein, ob das Ammoniak als solches in der Substanz enthalten oder ein erst durch die Einwirkung des Kali hervorgerufenen Zersetzungsproduct ist. Ich erinnere z. B. an den Streit über das Murexid, der der allgemeinen Annahme nach von Fritzsche dahin entschieden ist, das Murexid sei saures purpursaures Ammoniak. In der That kann uns heut zu Tage die Darstellung einer Reihe analoger Verbindungen, in denen das Ammonium durch einfache Metalle vertreten ist, nicht mehr genügen und eben so wenig kann für uns die Angabe noch irgend welche Bedeutung haben, dass das Murexid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kali Ammoniak entwickelt. Ich kann hinzufügen, dass das Murexid sogar unter der Einwirkung von kohlensaurer Magnesia Ammoniak entwickelt, aber das muss mich nach den obigen Erfahrungen immer noch zweifelhaft lassen, so lange nicht das Murexid alle Reactionen zeigt, welche den unzweifelhaften Ammoniaksalzen gemeinsam sind.

In der That verhält sich nun Murexid gegen Nessler's Reagens wesentlich anders als andere Ammoniaksalze. Es entsteht darin zunächst ein schön purpurvioletter Nieder-

haltigem Wasser mittelst des Nessler'schen Reagens eine Trübung hervor, so kann man sie durch Zusatz von Hühnereiweiss oder Blutserum wieder verschwinden machen, und erst wenn man das Reagens in grossem Ueberschuss zusetzt, erscheint sie wieder, oder statt ihrer eine bernsteingelbe Färbung.

schlag, den man am anderen Tage in einen rostbraunen, wie ihn Ammoniaksalze geben, umgewandelt findet. Fügt man aber zu einer Murexidlösung eine Säure (ich habe dazu theils Phosphorsäure, theils Oxalsäure verwendet), wartet bis sie deutlich verblasst und setzt dann Nessler'sches Reagens hinzu, so entsteht sogleich ein reichlicher rostbrauner Niederschlag.

Wenn man unter dem Mikroskop zu Murexidkrystallen Nessler'sches Reagens hinzutreten lässt, so entstehen violette Niederschläge mit rostbraunen Rändern. Nach und nach treten immer mehr braune Körnchen auf, während die violetten an Menge abnehmen. Oft kann man beobachten, dass im ersten Augenblicke nur Violett ohne alles Braun zu sehen ist. Es gelingt diess am besten, wenn man das Nessler'sche Reagens mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so dass das Kali weniger energisch einwirkt.

LXXVI.

Ueber das Menaphtylamin.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. April 1868.)

In einer der Akademie am 10. Februar mitgetheilten Arbeit über die „Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge“*) heisst es gegen das Ende: „Noch muss ich schliesslich zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylats mit einem ameisensauren Salze und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige

*) Monatsber. f. 1868, S. 13; dies. Journ. 104, 65.

Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.“

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, zu diesen Versuchen zurückzukehren, und bin zunächst so glücklich gewesen, durch eine kleine Modification der Darstellung die Aminbase der Menaphtanreihe in grösserer Menge zu erhalten.

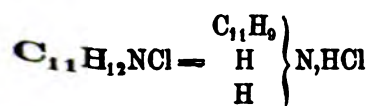
Bekanntlich hat Herr Mendius, nachdem er das merkwürdige Verhalten der *Nitrile*, noch 2 Wasserstoffmoleküle fixiren, entdeckt hatte, den Wasserstoff *in conditione* auch auf die *Amide* einwirken lassen, in der Hoffnung, den Sauerstoff derselben durch Wasserstoff zu ersetzen und auf diese Weise die primären Monamine zu erhalten. Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Angesichts der grossen Schwierigkeit, mit welcher das Cyannaphtyl wasserstoff — es wurden selbst bei Anwendung ziemlich grosser Mengen von Cyannaphtyl und während lang fortgesetzter Einwirkung nur äusserst geringe Mengen von Menaphtylamin, stets aber, neben dem unzersetzten Cyannaphtyl, erhebliche Quantitäten von Menaphtylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten — so ist es mir von Interesse, zu versuchen, ob das aus dem Nitril leicht entstehende geschwefelte Amid leichter angewandelt werde, als das Nitril selbst. Dieser Versuch hat zu ganz befriedigenden Ergebnissen geführt. Versetzt man die alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fällt mit Salzsäure und Zink, und gelegentlich auch etwas Alkohol zu, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff bindet, was immerhin einige Tage in Anspruch nimmt, vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder auflöst; es sammelt sich alsdann auf der wässerigen Lösung eine getrennte, noch viel Natron enthaltende ölige Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine serige Natronlösung, auf welcher ein gelbes Oel schwimmt.

Dieses Oel ist vorzugsweise Menaphtylamin, welches aber stets kleine Mengen aus der Thioverbindung zurückgebildeten Cyannaphtyls enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt letzteres zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich nunmehr die Base auf Zusatz von Natriumhydrat im Zustande der Reinheit ab.

Das *Menaphtylamin* ist eine äusserst kaustische Flüssigkeit, welche zwischen 290—293° siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht die Kohlensäure der Luft mit solcher Begierde an, dass man sie nicht aus einem Gefäss in das andere giessen kann, ohne dass sich ein Häutchen des äusserst schwerlöslichen Carbonats bildet.

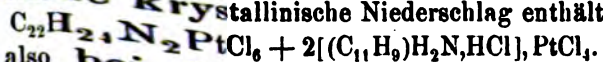
Die Zusammensetzung der Base war durch die Theorie gegeben, wurde aber gleichwohl durch die Analyse des chlorwasserstoffsäuren Salzes, sowie der Platinverbindung festgestellt.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit in langen schwerlöslichen Nadeln, welche die Zusammensetzung



besitzen.

Der gelbe auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fallende krystallinische Niederschlag enthält



Es sind also bei der Bildung des Menaphtylamins aus der Thioverbindung an die Stelle des Schwefels einfach 2 Atome Wasserstoff getreten:



Von den Eigenschaften des Menaphtylamins will ich hier kaum mehr als die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze anführen. Auch das schwefelsaure und das salpetersaure Salz sind schwerlöslich; letzteres krystallisirt in prächtigen an den Salpeter erinnernden Prismen. Mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, erstarrt das Menaphtylamin alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Durch Behand-

lung mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht eine furchtbar riechende *Formomenaphtylnitril*, welches ich etwas genauer zu untersuchen beabsichtige.

Ich habe auch versucht das *Benzylamin* aus dem *Thioberamid* darzustellen. Dieses gelingt natürlich ebenfalls, alle da sich das Benzonitril schon leichter mit Wasserstoff verbindet, so ist hier der Vortheil weniger erheblich.

Immerhin verdient die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff *in condicione nascendi* auf die Schwefelverbindung einwirkt, Beachtung. Ich beabsichtige einige der bekannten Schwefelverbindungen, namentlich die Thiosäuren der fetten und aromatischen Reihe, die Sulfoeyanwasserstoffsäureäthyl- und zumal die durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyan entstehenden Körper in der ange deuteten Richtung zu untersuchen.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass seit meiner ersten Mittheilung über die Menaphtalanreihe Gelegenheit gehabt habe, die noch gebliebenen leichten Zweifel über die Identität der aus dem Naphtylamin durch die Einwirkung der Oxalsäure mit der aus naphtalinsulfosauren Salzen durch Behandlung mit Cyankalium dargestellten Säure aufzuklären. Herr V. Merz hatte den Schmelzpunkt des letzteren zu 140° gefunden, während ich den der ersteren bei 160° beobachtet hatte. Eine von Herrn O. Olshausen nach dem Verfahren von Merz dargestellte Probe von Cyannaphtalan lieferte bei der Behandlung mit Alkali eine Säure, welche durch dreimaliges Umkrystallisiren und schliesslich durch Destillation gereinigt, ebenfalls genau bei 160° schmolz. Aus dieser Probe bereitete Menaphtoxylamid schmolz bei 204° während der früher von mir untersuchte Körper den Schmelzpunkt 204°*) zeigte. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Körper ist somit festgestellt.

*) In der Abhandlung über die Menaphtoxylsäure (Monatsh. Chem. S. 17) ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler zu 244° angegeben.

Ich erhielt so aus den ersten Antheilen des mit neutralem essigsauren Bleioxyd entstandenen braungefärbten Niederschlags, neben Fett, Pectin und einem harzartigen Körper eine ansehnliche Menge einer krystallisirbaren Säure, bezüglich deren ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte. Aus den letzten Antheilen des mit neutralem essigsauren Bleioxyd so wie aus den mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstandenen Niederschlägen, welchen sämmtlich eine gesättigte gelbe Farbe zukommt, erhielt ich neben einer nicht unbedeutenden Quantität eines eigenthümlichen Gerbstoffs, über den ich demnächst ausführlicher berichten werde, zwei Stoffe, deren Untersuchung ich bereits beendet habe und im Folgenden die Resultate derselben folgen lassen kann.

Zersetzt man die mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstandenen Niederschläge unter Wasser mit Schwefelwasserstoff-Gas, so erhält man nach dem Abfiltriren von gebildetem Schwefelblei eine schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit, welche nach genügendem Einengen auf Zusatz von absolutem Alkohol einen anfänglich flockigen, später krystallisirenden Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge setzt. Dieser wurde gesammelt und durch wiederholte krystallisiren und Entfärben mit Thierkohle völlig gereinigt. Völlig rein, stellte die Substanz, von der ich aus 50 Grm. trockener Blätter etwas über 10 Grm. erhalten habe, vollkommen weisse, deutlich süss schmeckende Krystalle dar, die sowohl in kaltem wie in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol aber und in Aether unlöslich war und sich auf Zusatz von selbst schwächerem Alkohol in einer irgend concentrirteren wässerigen Lösung, fast vollständig abscheiden liess. Durch langsame Verdunstung einer kalt gesättigten Lösung in Wasser erhielt ich ziemlich grosse, völlig wasserklare Krystalle, die beim Liegen an trockener Luft mit Leichtigkeit zerfielen. Herr Ober-Bergrath Prof. Dr. Ritter von Zizka hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die besser ausgebildeten Krystalle zur krystallographischen Bestimmung zu übernehmen und die nöthigen Messungen denselben auszuführen. Die Resultate dieser Bestimmung

mögen hier einen Platz finden. „Die dem monoklinen Systeme angehörigen Krystalle erscheinen als Nadeln oder tafelige Säulehen, welche seitlich durch das Prisma ∞P und das Klinopinakoid ∞R , an den Enden durch das basische Pinakoid oP und das Orthohemidoma $P\infty$ begrenzt werden. Untergeordnet treten zuweilen auf: die Hemipyramide $\frac{1}{2}P2$ in den Ecken zwischen den Endflächen und dem Klinopinakoid, dann das Orthoprisma $\infty P2$ als Zuschärfung der vorderen Kanten des nahezu rechtwinkligen Prisma ∞P und endlich als Abstumpfung dieser Kanten, das Orthopinakoid $\infty P\infty$.

Aus den gemessenen Winkeln:

$$oP : \infty P\infty = 111^{\circ} 39'$$

$$oP : P\infty = 109^{\circ} 26'$$

$$\infty P : \infty R = 135^{\circ} 18'$$

folgt das Längenverhältniss von Klinodiagonale, Orthodiagonale und Hauptaxe

$$a : b : c = 1,0872 : 1 : 1,5602$$

und die Neigung von Hauptaxe und Klinodiagonale

$$ca = 68^{\circ} 21'$$

Als Seltenheit zeigen sich Zwillinge mit oP als Zwillingsebene, die Klinopinakoide der beiden Individuen fallen in eine Ebene, ihre Hauptaxen bilden einen Winkel von $136^{\circ} 42'$.

Die Krystalle sind nach $\infty R\infty$ vollkommen, weniger gut nach ∞P , spaltbar.“

Die Analysen, zu denen die völlig reine Substanz bei $110^{\circ} C.$ im Kohlensäurestrome getrocknet verwendet wurde, ergaben folgende Zahlen:

I. 0,19725 Grm. Substanz gaben 0,28925 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

II. 0,25925 Grm. Substanz gaben 0,38125 Grm. Kohlensäure und 0,16125 Grm. Wasser.

III. 0,21645 Grm. Substanz gaben 0,31725 Grm. Kohlensäure und 0,1335 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
C ₁₂	72	40,00	39,98	40,10	39,97
H ₁₂	12	6,66	6,84	6,90	6,85
O ₁₂	96	53,34	53,18	53,00	53,18
		180	100,00	100,00	100,00

Obwohl die Substanz, wie erwähnt, beim Liegen trockener Luft verwittert, so verliert sie ihren Wassergehalt hierbei doch nur sehr langsam und endlich nicht vollständig und es gelingt erst beim länger fortgesetzten Erhitzen auf 100° C. bis 110° C. sie vollkommen trocken zu erhalten. Bestimmung des Wassergehalts wurde eine Partie völlig verwitterter Krystalle zerrieben, das Pulver zwischen Filterpapier abgepresst und endlich im Kohlensäurestrom bei 110° C. so lange getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust bemerkbar war. Es verloren

I. 0,3975 Grm. Substanz, 0,06575 Grm. Wasser.

II. 0,2765 Grm. Substanz, 0,0456 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für die wasserhaltige Substanz die Formel C₁₂H₁₂O₁₂ + 4aq. oder C₁₂H₁₆O₁₆.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C ₁₂ H ₁₂ O ₁₂	180	83,34	—	—
4HO	36	16,66	16,54	16,59
	216	100,00		

Im Uebrigen zeigte die in Rede stehende Substanz ein geadertes Verhalten. Ihre Auflösung in Wasser, die vollständig reagirt, wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd getrübt. Dagegen bringt basisch-essigsaures Bleioxyd einen gelatinösen weissen Niederschlag in derselben hervor. In alkalischer Kupferoxydlösung erwärmt, bewirkt sie keine Reductionerscheinung, ebensowenig als sie der Alkaligährung fähig ist. Nach Beobachtungen die Herr A. W. Muth, Assistent für Physik am hiesigen polytechnischen Institute, mit einer 3 1/3-procentigen Lösung anzustellen die Güte hatte, liess sich bei Anwendung einer 15 Cm. langen Röhre keine Drehung der Polarisationssebene bemerken. Sie widersteht hartnäckig der Einwirkung von Säuren und Alkalien und ich konnte selbst nach lange fortgesetztem

hitzen der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure sowohl, wie mit verdünnter Schwefelsäure, keine Veränderung derselben wahrnehmen. Aus der für diese Substanz gefundenen Zusammensetzung, im Vereine mit dem erwähnten übrigen Verhalten derselben, geht mit Bestimmtheit hervor, dass diese mit dem von Scherer in der Fleischflüssigkeit entdeckten Inosit identisch ist.

Es ist diess um so weniger fraglich, als derselben auch die von Scherer*) als für Inosit charakteristisch bezeichnete Reaction zukommt. Von weiteren Versuchen, die ich gelegentlich des Besitzes einer zureichenden Menge reinen Materials mit diesem anstellte und deren Resultate vielleicht als nicht ganz werthloser Beitrag zur Geschichte des Inosits erscheinen möchten, will ich noch folgende erwähnen. Es wurde eine Bestimmung des durch Liegen an trockener Luft bedingten Wasserverlusts vorgenommen. Es wurden zu diesem Ende 0,3975 Grm. der zerriebenen und zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepressten Krystalle, durch längere Zeit in einem lose bedeckten Schälchen, bei mittlerer Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Gewichtsverlust dieser betrug nach einem Zeitraume von drei Wochen 0,0275 Grm., nach fünf Wochen 0,0545 Grm., nach acht Wochen 0,06 Grm. Nach zwölf Wochen hatte die Substanz 0,0625 Grm. an Gewicht verloren, während von da ab, selbst nach Verlauf von weiteren vierzehn Tagen keinerlei Gewichtsverlust mehr bemerkbar war. Derselbe betrug also im Maximum 15,57 p.C., ein Wasserverlust, der so wenig von dem bei Erhitzen auf 110°C. auftretenden abweicht, dass wohl angenommen werden kann, es werde der auf 16,66 p.C. fehlende Antheil des Wassergehalts lediglich als hygroskopische Feuchtigkeit zurückgehalten. Es möchte diese Thatsache vielleicht dahin verwerthet werden können, dass man endgiltig annimmt, die vier Aequivalente des in den Isonitkrystallen enthaltenen Wassers spielen thatsächlich die Rolle von Krystallwasser, und dass demnach die Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 4aq.$ für den kry-

*) Verhandlung. d. physik.-medizin. Gesellsch. zu Würzburg 1851, 2, 212; dies. Journ. 50, 32 u. 54, 405.

stallisirten Inosit der mitunter noch gebrauchten $C_{12}H_{22}O_{11}$ vorzuziehen sein dürfte. Es wurde ferner der Gehalt ein bei $10,5^{\circ}$ C. gesättigten wässerigen Lösung des Inosits, der spec. Gew. ich = 1,028 (Wasser = 1 gesetzt) gefunden hat bestimmt und = 6,347 p.C. an wasserfreiem oder = 7,61 p. an krystallisirtem Inosit gefunden. Versuche, den Inosit durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in eine wasserstoffreichere Verbindung überzuführen oder zu spalten, mislang vollständig und ich konnte denselben, sowohl nach lange fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, als auch nach etwa 36stündiger Digestion mit Zinn und verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, immer wie unverändert aus den betreffenden Flüssigkeiten abscheiden. Es möchte mir noch erlaubt sein, bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass dieses Vorkommen des Inosits in den Eschenblättern einen Anhaltspunkt mehr zu Schlüssen über die Abstammung des im Thierorganismus vorkommenden Inosits bieten vermag. Wie bekannt, hat Vohl*) die Identität von ihm in den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris* mit den gefundenen Phaseomannits mit dem Inosit**) nachgewiesen. Nach ihm hat W. Marmé***) nach Versuchen, die er mit verschiedenen Pflanzenauszügen angestellt hat, aus dem Auftreten der Scherer'schen Reaction sich zur Annahme veranlassen lässt gefunden, dass der Inosit sich auch in anderen Pflanzen so in den unreifen Schoten von *Pisum sativum* L., in den Früchten von *Lathyrus lens* K., von *Robinia pseudoacacia* L., in den Köpfen von *Brassica oleracea capitata* L. u. a. m. finde, eine Annahme die freilich nicht allzu berechtigt ist, da W. Marmé sich auf das Auftreten der genannten Scherer'schen Reaction, oft unreinen Materialien gestützt, und die Ausführung der Analysen unterlassen hat, die doch um so nöthiger wären, wenn es mindestens nicht bewiesen ist, ob die erwähnte Scherer'sche Reaction oder eine ihr ähnliche nicht etwa auch anderen wenn auch nicht gerade der Kategorie der Zuckerarten angehörigen Körpern zukommt. Trotzdem dürfte es nicht

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 101, 50.

**) Dies. Journ. 70, 489.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 129, 222.

wahrscheinlich sein, dass der Inosit in der That ein nicht ganz seltener Pflanzenbestandtheil ist, und somit verliert die Ansicht mancher Physiologen, als würde der in den verschiedenen Organen des Thierorganismus nachweisbare Inosit lediglich in diesem selbst gebildet, wesentlich an Boden und das um so mehr, als es bei der kräftigen Widerstandsfähigkeit, die dem Inosit gegenüber dem Einflusse selbst energisch wirkender Agentien zukommt, gewiss nicht unwahrscheinlich ist, dass der mit den Nahrungsmitteln dem Organismus zugeführte Inosit grösstentheils unverändert in diesen übergeht und erst allmählich weitere Veränderungen erleidet.

Durch Behandlung des beim Zersetzen der mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstandenen Niederschläge, so wie der letzten Antheile des mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhaltenen Niederschlags, resultirten Schwefelbleies mit kochendem Alkohol, erhielt ich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine blassgelb gefärbte syrupdicke Masse, aus der sich nach längerem Stehen kleine krümliche Kryställchen absetzten. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhielt ich dieselben rein. Die so dargestellte Substanz, deren ich aus 50 Pfd. Blättern 0,5 Grm. erhalten hatte, bildete ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, das schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und vollständig in kochendem Alkohol löslich war. Auf Zusatz von Alkalien löste es sich in Wasser ziemlich leicht zu einer gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit und zeigte überhaupt die Reactionen des Quercitrins, mit dem es auch darin übereinstimmte, dass es beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure ein in den Reactionen sowohl wie im Aussehen dem Quercetin völlig gleichkommendes Spaltungsproduct lieferte. Die mit der in Rede stehenden Substanz ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,215 Grm. Substanz, bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, lieferten 0,42275 Grm. Kohlensäure und 0,1 Grm. Wasser.
- II. 0,208 Grm. Substanz, wie oben getrocknet, lieferten 0,40875 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf die Formel $C_{36}H_{34}O_{38}$, wie sie Herr Prof. Hlasiwetz für das Quercitrin mit aufgestellt hat.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_{36}	396	53,95	53,62	53,59
H_{34}	34	4,63	5,17	5,09
O_{38}	304	41,42	41,21	41,32
	734	100,00	100,00	100,00

Es dürfte sonach kaum einem Zweifel unterliegen, die von mir in der angegebenen Weise aus den *Fraxinus* Blättern dargestellte Substanz Quercitrin sei. Leider war mir bei der geringen Quantität des mir zu Gebote stehenden Materials nicht möglich, eine Analyse des durch Behandlung mit Salzsäure auftretenden, wie erwähnt dem Quercitrin ähnlichen Spaltungsproducts auszuführen, ebensowenig wie ich in der Lage war, die Bestimmung der Qualität der bei der Spaltung gleichzeitig entstehenden Zuckers zu erlangen, und so eine weitere Bestätigung für die Identität des entstehenden Körpers mit dem Quercitrin zu erhalten.

Nach dem vollständigen Ausfällen des Blätter-Inhalts mit neutralem und weiter mit basisch-essigsaurem Blei resultirte eine fast wasserklare Flüssigkeit, in der durch Zugabe von Ammon ein ziemlich massenhafter weisser Niederschlag vorgebracht wurde. Dieser wurde gesammelt und nach möglichst vollständigem Auswaschen mit Kohlensäuregas im Wasser zerlegt. Das von dem gebildeten kohlensauren Bleioxyd und den noch unzersetzten Antheilen des Niederschlages abfiltrirte Fluidum wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vollständig vom Blei befreit und dann im Wasserbade, endlich im Vacuum eingeengt. Es resultirte eine syrupdicke, schwach braun gefärbte Masse, aus der nach längerem Stehen eine erhebliche Menge kleiner, nadelförmiger Krystalle abschied. Diese wurden durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Ich erhielt so aus den verwendeten 50 Pfd. Blättern nahezu 60 Grm. völlig reiner Substanz. Nach den de-

Gintl: Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. 499

zukommenden Reactionen blieb kein Zweifel, dass dieselbe Mannit sei, eine Annahme, die auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0,269 Grm. Substanz, bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, lieferten 0,38825 Grm. Kohlensäure und 0,1877 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.
C ₄₂	72	39,56	39,36
H ₁₄	14	7,69	7,75
O ₁₂	96	52,75	52,89
	182	100,00	100,00

Dieses Vorkommen des Mannits in den Blättern hat nichts bemerkenswerthes an sich, da ja dieser Körper, der ohnehin ein gemeinsamer Bestandtheil der Oleaceen Lindl. ist, speciell in der Rinde von *Fraxinus excelsior* L. durch Prof. Dr. Rochleder im Vereine mit Dr. R. Schwarz *) nachgewiesen wurde und es dürfte nur die verhältnissmässig grosse Quantität beachtenswerth sein, in der er sich eben in den Blättern findet. In der von den Mannitkrystallen getrennten Mutterlauge fand ich ferner eine gummiähnliche, bisher nicht weiter untersuchte Substanz, sowie eine nicht unerhebliche Quantität von Krümelzucker. Inosit vermochte ich in derselben nicht nachzuweisen. Was die weiteren Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchungen anbelangt, so sei noch erwähnt, dass ich weder *Fraxin* noch *Fraxetin*, selbst nicht in Spuren, in den Blättern aufzufinden vermochte. Ebenso gelang es mir nicht, Chinasäure in denselben nachzuweisen. Bekanntlich hat Stenhouse **) nach der von ihm angegebenen Methode aus *Fraxinus excelsior*-Blättern eine geringe Menge von Chinon erhalten. Es lag daher nahe, die Gegenwart von Chinasäure in den Blättern zu vermuthen. Da ich nun trotz des besonderen Augenmerks, das ich auf das Vorkommen der Chinasäure in den Blättern hatte, bisher auch nicht eine Spur dieser Säure aufzufinden vermochte, so dürfte, soferne das Vorkommen derselben in den Blättern nicht etwa an eine bestimmte Vegetationsperiode gebunden ist, das von Stenhouse

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, 186; dies. Journ. 59, 206.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 248.

erhaltene Chinon seinen Ursprung **möglicherweise** ein
anderen in den Blättern enthaltenen **Stoffe** verdanken.
hoffe durch weiter anzustellende **Versuche** hierüber völlig
Klare zu kommen, und werde sowohl **diessfalls**, als auch
züglic der übrigen in den Blättern **enthaltenen** Stoffe, e
hohen kais. Akademie weitere **Berichte**, nach Thunlich
bald, vorzulegen die Ehre haben.

Im Anhang an obige Mittheilungen **erlaube** ich mir
zu bemerken, dass nach den Versuchen, **die** ich bisher
gleichfalls im Frühjahr gesammelter **Rinde** von *Frax*
excelsior angestellt habe, sich in dieser **neben** einer sehr
deutenden Menge eines harzartigen **Körpers**, der ein Umw
lungsproduct des Gerbstoffs zu sein scheint, eine verhält
mässig sehr geringe Quantität eines mit **dem** in den Blä
enthaltenen wahrscheinlich identischen **Gerbstoffs** fi
Quercitrin konnte in der Rinde nicht **nachgewiesen** we
Dagegen fand ich, neben dem als Rindenbestandtheil be
sattsam bekannten Fraxin, eine deutlich **nachweisbare** M
von Fraxetin, das bei der mit Ausschluss **energisch** wirk
Agentien durchgeführten Darstellung, als **in** der Rinde
gebildet vorhanden angesehen werden muss. Herr Pro
Rochleder hat bereits dieses von mir **nachgewiesenen**
kommens von Fraxetin in seiner Abhandlung „über C
citrin“ *) Erwähnung gethan.

LXXVIII.

Notizen.

1) Reduction der Oxalsäure.

Während es schon durch Schulze **fest** gestellt wa
bei der Behandlung der Oxalsäure mit **Zink** und Sch
säure Glykolsäure sich bildet, behauptete **Church**, das
sich auch noch eine andere der Essigsäure **isomere**
bilde. Diess bezweifelte A. Claus und **trotz** der nach
Einsprüche Church's bleibt er bei **seinem** Wide

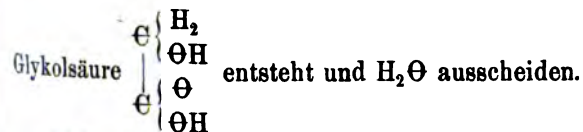
*) Dies. Journ. 100, 53.

indem er durch neue Versuche sich von der Unrichtigkeit der Annahme Church's überzeugt hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 253).

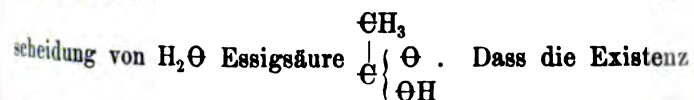
Die Einwirkung des Wasserstoffs geht ungemein langsam von Statten wegen der Unlöslichkeit des oxalsauren Zinks. Der Vf. zersetzte die erhaltene Lösung mit Kalkmilch und verdampfte das Filtrat. Zuerst schoss Gyps an, dann glykolsaurer Kalk und zuletzt ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Kalksalz, welches nach der vielseitigsten Untersuchung reiner essigsaurer Kalk war.

Dass Church bei seinem Verfahren keine Essigsäure finden konnte, ist erklärlich, da er die schwefelsaure Lösung Stunden lang kochte. Wie er aber überhaupt zu der von ihm beschriebenen Säure gelangen konnte, ist ganz unverständlich.

Die Bildung der Essigsäure als letztes Reductionsproduct der Oxalsäure würde sich schematisch so erklären, dass zuerst durch Einwirkung von 4H an die Stelle eines Sauerstoffatoms



Weiterhin wird durch die Einwirkung von 2H auf die Glykolsäure noch 1 Θ eliminirt und es entsteht unter Aus-



eines mit der Essigsäure isomeren Körpers nicht unmöglich und besonders leicht aus der Glykolsäure entstehend denkbar sei, versteht sich von selbst, aber nach den geläufigen neueren Ansichten würde er wahrscheinlich nicht die Eigenschaften einer Säure besitzen.

Der Vf. sieht in dem Ergebniss seines Versuchs eine Bestätigung für gesetzmässigen Verlauf der Reductionsprozesse

organischer Körper, wonach die Einwirkung sich immer die Bindung desjenigen Kohlenstoffatoms erstreckt, welches zuerst angegriffen wurde — so lange dasselbe überhaupt derartigen Reaction fähig ist.

2) Kalium-Kadmium-Eisencyanür.

Der gelblichweisse Niederschlag, den Kadmiumsulfat mit gelbem Blutlaugensalz hervorrufen, ist nach C. Herrmann nicht, wie man gewöhnlich annimmt, Kadmiumeisencyanür, sondern enthält auch noch Kalium (Ann. d. Chem. u. Phys. 145, 235).

Der Vf. hat den Niederschlag so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagiert, dann mittelst concentrirter Schwefelsäure zerlegt und in gewöhnlicher Weise Kadmium als Sulfuret, Eisen als Oxyd und Kalium als Sulfat bestimmt. Aus den Resultaten der Analyse ergab sich die Zusammensetzung

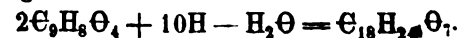


3) Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoglykolsäure.

Wenn Benzoglykolsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam digerirt wird, so wird sie nach R. O. eine andere Säure verwandelt, die man durch Salzsäure als ölige Masse abscheiden kann. Nebenbei bildet sich ab und zu wenig von anscheinend Hydrobenzoëssäure, die man mit Aether der öligen Masse entzieht.

Die neue Säure ist in Alkohol löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten als dickflüssige gelbliche Masse ab, die in Aether nicht, in Alkalien und Benzol leicht löslich ist und einen widrigen fäcesähnlichen Geruch besitzt. Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7$, und die ihres Baryts $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BaO}_7$. Die Lösung des letzteren giebt mit Bleizucker, Zinkacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, mit Kupferchlorid einen braunen; das Silbersalz scheidet beim Kochen Silberoxyd ab.

Die Entstehung dieser Säure veranschaulicht sich durch die Gleichung



Die Bildung der Hydrobenzoësäure wird erklärlich, wenn man annimmt, dass ein Theil der Benzoglykolsäure in Glykolsäure und Benzoësäure zerfällt und auf letztere das Natrium-amalga einwirkt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 350).

4) Zur Kenntniss der Fischgalle.

Die bisher untersuchten Fischgallen von Steinbutte, Kabeljau, Hecht, Barsch, Wels und Stör enthalten vornehmlich taurocholsaure, nur untergeordnet glykocholsaure Salze, und zwar ist die Base in den Seefischen vorzüglich Kali, in den Süsswasserfischen Kali und überwiegend Natron. S. Otto hat zu den obigen die Untersuchung der Galle des Hornfisches (Bellone vulgar.) gefügt, welcher Fisch im Greifswalder Loddon gefangen worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 352).

Die frische Galle ist eine dicke, nicht fadenziehende, nach alkalischer, gelbbraune Flüssigkeit von fischigem Geruch, die mit salpetriger Säure die bekannte Reaction giebt. Durch Alkohol von Schleim befreit und durch Thierkohle entfärbt, lassen sich durch Aether die gallensauren Salze als pfanzlicher Niederschlag fällen, der bald zu einem Haufwerk glänzender Krystalle wird. Diese enthalten 3,3 p.C. Stickstoff, 6,2 p.C. Schwefel, 3,8 p.C. Natrium und nahezu 2 p.C. Kalium.

Daraus ergibt sich, dass die Säuren vorzugsweise Taurocholsäure und nur wenig Glykocholsäure enthielten und die Basen Kali und Natron, letzteres vorwiegend, was nach den bisherigen Erfahrungen bei Seefischen nicht der Fall zu sein pflegt.

Damit stimmte auch die weitere Untersuchung überein. Es wurden nämlich die Gallensäuren an Blei gebunden, mit überschüssigem Barythydrat lange Zeit gekocht und aus der Lösung durch Salzsäure die Cholsäure abgeschieden; das Filtrat aber zur Trockne gedampft, mit Alkohol extrahirt und der Rückstand nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure eingedampft, wobei Taurin krystallisirte. Der Alkoholextract enthielt eine krystallisirbare Substanz in geringer Menge, wahrscheinlich salzsaures Glykokoll.

Die Cholsäure wurde aus Wasser krystallisirt und analysirt, sie entsprach der theoretischen Formel mit 1 Mol Wassergehalt.

Der Aether, mittelst dessen die gallensauren Salze ausgefällt waren, gab beim Verdunsten ein wenig flüssiges Fett und ein wenig blättrige Krystalle, wahrscheinlich von Cholesterin.

5) Ueber die Bernsteinsäure aus dem Aethylidenchlorür.

Seitdem durch Wichelhaus' Versuche feststeht, dass H. Müller's vermeintliche Bernsteinsäure, die er aus cyanpropionsaurem Aether mittelst Kalihydrat gewann, nur ein damit isomere Säure ist, die sich augenfällig von dem in der Gährungsmilchsäure (woraus das cyanpropionsaure Aethyliden

bereitet wurde) steckenden Aethyliden $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ ableitet, muss

in der Bernsteinsäure das Radical Aethylen $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$ oder w

andere annehmen, Aethen $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ gesucht werden, mit anderen

Worten: die Bernsteinsäure ist Aethendicarbonsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

Nun hat aber Simpson (dies. Journ. 103, 59) experimentell bewiesen, dass dennoch aus Aethylidenchlorür (Chloräthylchlorür) wirkliche Bernsteinsäure, auf analoge Art wie Müller sein Lactylchlorür behandelte, gewonnen werde und Erlanger, der zu demselben Resultat wie Simpson gelangte, war, machte nun Versuche, um dem Bildungsprocess der Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür auf die Spur zu kommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 365).

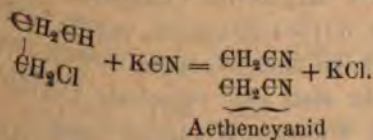
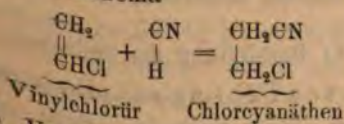
Die Vermuthung, dass durch die hohe Temperatur, welcher die Einwirkung des Cyankaliums auf Aethylidenchlorür erst stattfindet, eine Umwandlung des letzteren in Aethenchlorür herbeigeführt werde, bestätigte der Vers

und die letztere
kalium so:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CHCl} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$$

Vinylchlorür Chloreyanäthen

Verbindung zersetzt sich mit dem Cyan-



$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \text{CH}_3\text{Cl} \end{array} + \text{KCN} = \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CN} \\ \text{CH}_3\text{CN} \end{array} + \text{KCl}.$$

Aethencyanid

fällt das Aethencyanid mit Kalihydrat in Bern-
 öglicher Weise könnte aber auch umgekehrt
 für zuerst mit KCy in Vinylecyanür sich um-
 teres sich mit HCy verbinden, was schliesslich
 hinauslief.

Wenn Chlorcyan sich gebil-
lange an-
säure o-
säure
Rohr
kurze
hielt
stei

Wir zuerst mit KCy in Vineleyanür sich um-
tereres sich mit HCy verbinden, was schliesslich
hinauslief.
der Moment festzuhalten war, wo das entstandene
then noch unzersetzt war oder wo Vineleyanür
et hatte, so musste man beim Kochen mit Kali-
ereterem Fleischmilchsäure, aus letzterem Acryl-
r deren Zersetzungsproducte Essig- und Ameisen-
halten. Um diess zu ermitteln, erhitze der Vf. ein
it Aethylidenchlorür, Weingeist und Cyankalium nur
Zeit bis 210° und kochte nachher mit Kali. Es ent-
as hierauf mit Salzsäure Abdestillirte neben viel Bern-
säure Essigsäure und Ameisensäure.

Trotzdem wagt der Vf. nicht die beiden letzteren für
einen der vorhanden gewesenen Acrylsäure auszugeben,
da die angewandte Aethylidenchlorür möglicherweise mit
Aethylchlorür verunreinigt gewesen sein kann, welches
mit Essigsäure liefert und weil die Ameisensäure
Essigsäure herrühren kann. Erst wenn man
Essigsäure zersezt, Blausäure und Cyankalium Vinylcyanür dargestellt
aus Vinylbromür und dieses mit Blausäure vereinigt hat oder wenn Vinyl-

bromür mit Cyanwasserstoff verbunden und das so gewonnene Aethenbromürcyanür mit Cyankalium in Aethencyanür umgesetzt ist, erst dann ist der Beweis für die Reaction bei Entstehung der Bernsteinsäure geliefert. Eine von diesen beiden Reactionen hält der Vf. für viel wahrscheinlicher als die Umsetzung des Aethyliden- in Aethen-Cyanür.

6) Darstellung der Cellulose.

Die Angabe von Fehling's (Kolbe's organ. Chem. 3) dass die nach Schulze's Methode mittelst chlorsauren Kalis und Salpetersäure dargestellte Cellulose chlorhaltig sei, Angabe, die von Ritter (Gmelin, organ. Chem. 4, 577) zuzurückzuführen scheint, ist nach W. Henneberg ungegründet. Resultirt vielmehr stets eine chlorfreie Cellulose, wenn man das vorher mit Wasser, Weingeist und Aether erschöpfte cellulosehaltige Material 12—14 Tage lang mit einem Gemisch von $\frac{4}{5}$ Th. chlorsauren Kalis und 12 Th. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. bei höchstens 15° C. stehen lässt. Man wäscht nach Verdünnung mit Wasser und Filtration den Rückstand mit kaltem, dann heissem Wasser und digerirt ihn mit schwachem Ammoniak ($\frac{1}{50}$ in Wasser) bei 60° C. schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether.

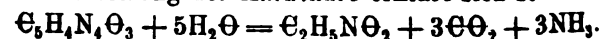
So gereinigte Cellulose ist völlig chlorfrei, enthält ein wenig Stickstoff (Reste von Albuminstoffen).

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 130)

7) Glykokoll aus Harnsäure.

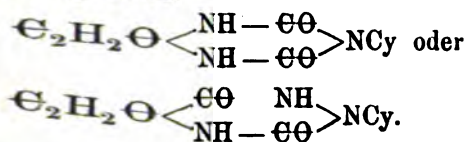
Wenn man nach Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 142) Harnsäure mit kalt gesättigter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure bis 160—170° erhitzt, so löst sie sich vollständig und aus dem stark abgekühlten Rohr entweicht beim vorsichtigen Öffnen ein Strom Kohlensäure, aus der Lösung aber scheiden sich zuerst Krystalle von Jodammonium ab. In dem Filtrat davon kann man durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Entbleien des Filtrats durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen schöne Krystalle von Glykokoll gewinnen.

Die Zersetzung der Harnsäure erklärt sich so:



Da Kohlensäure und Ammoniak in demselben Verhältniss wie bei der Zersetzung der Cyansäure oder Cyanursäure auftreten, so kann man die Harnsäure als zusammengefügt aus Glykokoll und Cyansäure oder Cyanursäure ansehen, ebenso wie man die Hippursäure als Verbindung von Benzoëssäure mit Glykokoll zu betrachten pflegt. Dadurch stellt sich auch eine innigere Beziehung zwischen Harn- und Hippursäure — den beiden charakteristischen Auswurfstoffen der Fleisch- und Pflanzenfresser — heraus.

Nach neuerer Formulierungsmode kann man der Harnsäure diese Gestalt geben



8) Ein dem Aethylen entsprechender Kohlenwasserstoff.

Wenn nach Geibel und Ruff (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 110) Hexylidenchlorür mit Natrium nach und nach versetzt und gelinde erwärmt wird, so bildet sich neben Chlorhexylen, unzersetzter Aether und ein neuer Kohlenwasserstoff fortgeschafft werden. Wenn letztere drei wieder vorsichtig destillirt werden, so geht zuerst der neue Kohlenwasserstoff, dann Hexylen weg und der Aether hinterbleibt, um von neuem mit Natrium behandelt zu werden. Nebenbei entstehen brennbare Gase und Chlorwasserstoff und das Chlor-natrium ist schwarz gefärbt.

Der neue Kohlenwasserstoff siedet zwischen 68 und 71° und hat bei 0° ein spec. Gew. = 0,702. Er besteht aus C_6H_{12} . Er verbindet sich mit Brom zu einer wasserhellen Flüssigkeit, mit rauchender Salzsäure bei 160° zu einem Chlorür $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{HCl}$ von 125—130° Siedepunkt und 0,892 spec. Gew., welches mit dem Chlorhexyl von Pelouze und Cahours identisch zu sein scheint. Ob diess der Fall sei und ob Pelouze-Cahours' aus Chlorhexyl erhaltenes Hexylen ebenfalls homölog (normal) mit Aethylen sei, ob das obige Chlorwasserstoff-

hexylen identisch mit Chlorhexyl sei und ob Hexylidenchlorür und Chlorhexyl einerlei ist, müssen weitere Versuche lehren.

9) Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhmen

Herr Prof. Redtenbacher hat der Wiener Akademie der Wissenschaften die in seinem Laboratorium von Dr. Gust. Müller ausgeführte Analyse des Kohlensäuerlings zu Biloves bei Nachod in Böhmen vorgelegt.

In 10000 Theilen des Wassers sind gelöst:

Schwefelsaures Kali	0,210
Schwefelsaures Natron	0,005
Schwefelsaures Lithion	Spuren
Chlornatrium	0,252
Chlorcalcium	0,014
Kohlensaurer Kalk	0,607
Kohlensaure Magnesia	0,042
Kohlensaurer Strontian	Spuren
Kohlensaures Eisenoxydul	0,077
Kohlensaures Manganoxydul	0,012
Thonerde	Spuren
Kieselersäure	0,275
Organische Substanz	0,009
Summe der fixen Bestandtheile	1,459
Gesamtkohlensäure	20,865
Freie Kohlensäure	20,182
Halbgebundene Kohlensäure	0,322
Gebundene Kohlensäure	0,322
Stickstoff	4,116

Die ausströmenden Gase enthalten in 100 Theilen bei 0° T. und 760 Mm. dem Volum nach

Kohlensäure	78,31
Stickstoff	21,69

Berichtigungen.

Bd. 104 S. 18 Z. 10 v. o. genug statt ganz.

„ 18 „ 10 v. u. schöne grüne Fluorescenz.

„ 27 „ 22 v. o. der bisherigen Resultate an



JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND FÜNFTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des hundert und fünften Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Analyse des Meteorits von Pultusk. Von G. Werther	1
II. Ueber die Meteoriten	6
III. Neues Meteoreisen von Mexiko	8
IV. Ueber einige neue Manganverbindungen. Von J. Nicklès	9
V. Die Cyanverbindungen des Mangans	12
VI. Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlen- theer. Von Berthelot.	15
VII. Ueber die Chinongruppe	22
VIII. Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammen- setzung. Von Dr. Julius Löwe	32
IX. Zersetzung des Camphers durch Chlorzink	41
X. Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl und Camphor	46
XI. Einige Benzol- und Toluol-Abkömmlinge	49
XII. Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge	52
XIII. Notizen.	
1. Ledererit = Gmelinit	56
2. Mineralanalysen	58
3. Zur Elementaranalyse	59

4. Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen
5. Eine neue Basis, welche sich aus der Cyanwasserstoffsäure darstellen lässt
6. Abiëtit
7. Ueber die chemische Zusammensetzung der in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Schwämme. Von P. Kostytchef und O. Marggraf

• Zweites Heft.

- XIV. Mittheilungen aus dem Eldenaer physiologisch-botanischen Institute.
1. Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner. Von Dr. Carl Jessen
- XV. Ueber Catechu und Catechugersäure. Von Dr. Julius Löwe
- XVI. Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren). Von W. Stein
- XVII. Ueber die Werthbestimmung des Indigs. Von Georg Leuchs in Nürnberg
- XVIII. Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen. Von Dr. Wilh. Gintl
- XIX. Notizen. Von Dr. Friedrich Goppelsröder.
1. Ueber Beschwerung der Seide
2. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schweiz
3. Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürrenberg bei Laugenbruck in Baselland
4. Ueber das in Basel verkäufliche Arrow-Root
5. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten
- XX. Notizen.
1. Ueber die Nadeln von *Abies pectinata*
2. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers
3. Melopsit

Inhalt.

VII

	Seite
4. Zur Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wässern	127
5. Analyse des Wilsonits	128

Drittes Heft.

XXI	Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe. Von J. Fritzsche	129
XXII	Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von <i>Cicula virosa</i> . Von Dr. A. H. van Ankum	151
XXIII	Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde. Von F. Beilstein und A. Kuhlberg	168
XXIV	Notizen.	
	1. Neue Derivate des Thiosinamins	182
	2. Ueber den Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrüben	183
	3. Eine Isomerie der Cyanäther	184
	4. Ueber die aus den Aldehyden sich bildenden Monamine	184
	5. Ueber den Caproylalkohol aus Ricinusöl	186
	6. Neue Derivate des Acetons	187
	7. Zur Kenntniss des Chlorbleis	188
	8. Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter hohem Druck	189
	9. Ueber Nitroglykose	191
	10. Analyse des Cornwallites	191
	11. Kaliumeisencyanür und Chloressigäther	192

Viertes Heft.

XX	V. Methode zur Titrirung des Kupfers. Von Alwin	
XXI	Rümpfer	193
XXII	I. Ueber den krystallisirten Spessartin von Aschaffenburg	
XXIII	und über eine dichte Varietät von Pfätsch. Von F. v. Kobell	195
XXIV	II. Ueber einen Almandin aus Nord-Columbien. Von F. v. Kobell	197

XXVIII. Mittheilungen von C. F. Schönbein.

1. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien 1
2. Ueber die Umwandlung der Nitrats in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde 2
3. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensaamen 2
4. Ueber das empfindlichste Reagens auf das Wasserstoffsperoxyd 2
5. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff . . . 2
6. Ueber das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff 2
7. Ueber das Verhalten einiger organischer Materien zum Ozon 2
8. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers 2
9. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure 2
10. Einige Angaben über das Wasserstoffsperoxyd 2

XXIX. Beiträge zur Kenntniss des Guanidins. Von A. W. Hofmann

XXX. Neues Verfahren bei Mineralanalysen

XXXI. Mineralanalysen

XXXII. Notizen.

1. Zur Kenntniss des Nitroglycerins
2. Ueber die Chromeisensteine
3. Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg

Fünftes Heft.

XXXIII. Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther. Von A. W. Hofmann

XXXIV. Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte

	Seite
XXXV Ueber die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} . . .	280
XXXVI Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten. Von Dr. Perls	281
XXXVII Einwirkung der salpetrigsauren Salze auf das Blut . . .	287
XXXVIII Ueber Tetraphosphorsäureamide	290
XXXIX Ueber das Verschlucken von Gasen durch Metalle . . .	293
XI Salpeterbildung in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens	297
XI Untersuchung der Nullabergart	300
XLI Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze. Von M. Bertholet	305
XLI Einwirkung des Unterchlorigsäurehydrats auf Terpentinöl und Campher	309
XLI Neue Verbindungen des Orcins	314
XL Notizen.	
1. Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure	312
2. Künstliche Bildung von Harnstoff	313
3. Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten Aurinkuchen	313
4. Ueber die bei der Zuckerraffinirung angewendete Knochenkohle	314
5. Chlorzink-Ammoniak	316
6. Ueber Willemitt und Tephroit	317
7. Analysen von spitzbergischen Gesteinen	318
8. Ueber Sussexit	319
9. Ueber Bestimmung der Phosphorsäure mit Wis- muthnitrat	320

Sechstes Heft.

VI. Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammen- setzung des Aeschynits. Von R. Hermann	321
VII. Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits von der Küste Coromandel. Von R. Hermann	332
III. Laxmannit, ein neues Mineral	335
IX. Mineralanalysen	337

	Seite
L. Zur Kenntniss des Thalliums	343
LL. Ueber einige Kobaltamine	344
LII. Ueber das Rhodium	350
LIII. Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids	355
LIV. Spectralreactionen verschiedener Flüssigkeiten	358
LV. Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze. Von H. Hlasiwetz	360
LVI. Notizen.	
1. Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases	383
2. Umwandlung des Chlorjodäthylens in Glykol	384

Siebentes und achtes Heft.

LVII. Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde. Von A. Grabowski	355
LVIII. Ueber die Bestandtheile der Tormenthillwurzel. Von O. Rembold	359
LIX. Ueber die Isodulcitsäure. Von G. Malin	393
LX. Zur Kenntniss des Camphers. Von G. Malin	396
LXI. Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali. Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski	400
LXII. Synthese des Neurins. Von Ad. Würtz	407
LXIII. Identität des künstlichen und natürlichen Neurins. Von Ad. Würtz	409
LXIV. Neue Nitrile der Fettsäurereihe	413
LXV. Ueber das Conchinin	417
LXVI. Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdäns bei Anwesenheit von Sulfocyanüren	419
LXVII. Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate	421
LXVIII. Ueber die quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn. Von Heinrich Struve	424
LXIX. Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze. Von Franz Ullik	433

	Seite
1. <i>U</i>	
2. <i>F</i>	
3. <i>Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd</i>	476
4. <i>Bromsubstitute des Toluols</i>	477
<i>Be</i>	478
<i>ichtigungen</i>	479
<i>ber die drei Bände des Jahrgangs 1868</i>	480
Register	481



I.

Analyse des Meteorits von Pultusk.

Von

G. Werther.

Am 30. Januar d. J. ging* am Horizont von Königsberg ein sehr glänzendes Meteor vorüber, welches in der Nähe von Pultusk zur Erde fiel und dabei in eine grosse Anzahl Bruchstücke zerplatzte. Das Nähere darüber findet sich in Heis' Wochenschrift f. Astron., Meteor. u. Geogr. 1868, No. 9, 12, 15.

Von diesen Bruchstücken sind bisher drei in meine Hände gelangt, von denen ich das spec. Gew. bestimmte und aus zweien das Material zur chemischen Analyse entlehnte. No. I wog 9,262 Grm., No. II 7,757 Grm. und No. III 51,282 Grm.

Das eine davon war fast ganz mit einer schwarzen geflossenen Rinde umgeben, in welcher hier und da einzelne lebhaft metallglänzende weisse Punkte oder Streifen hervorleuchteten. Die anderen waren nur theilweis von der schwarzen Rinde überzogen, deren Dicke vielleicht $\frac{1}{10}$ Mm. betrug. Auf dem frischen Bruch zeigten sich alle drei als ein lichtgraues theils mehr, theils weniger feinkörniges Gestein, durchsprengt mit einer Menge sehr kleiner lebhaft metallisch glänzender Punkte von weisser und hellgelber Farbe, ausserdem von unregelmässigen braungelben Flecken eines matten, anscheinend verwitternden Minerals. Eines der drei Stücke hatte in der Nähe seiner Rinde lange grauweiss metallglänzende Fasern eingelagert, die aber nicht als zusammenhängende Metallfäden auszusondern waren, sondern beim Zerreiben im Mörser zu feinen Körnern zerfielen.

Der fragliche Meteorit gehört also zur Classe der aus Silicaten und Meteoreisen gemischten. Er ist nicht schwer zu pulvern, aber zu ganz feinem Pulver lässt er sich nicht zer-

reiben, weil die metallischen Partikeln dem widerstehen. Ein Theil des Pulvers folgt dem Magnet.

Von jedem der drei erwähnten Stücke habe ich das spec. Gew. in ausgekochtem Wasser bestimmt und bei 22,4° C. be-
sassen

Stück I	das spec. Gew. =	3,792	} Mittel 3,719.
" II	" " " =	3,680	
" III	" " " =	3,687	

Kalte Salzsäure greift den Meteorit an und kochende scheidet ihn leicht in einen löslichen und unlöslichen Theil, wobei starke Entwicklung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und gegen das Ende Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure stattfindet. Der unangegriffene Antheil besteht aus einem Gemenge vieler grauer und weniger schwarzer Partikeln.

Was die qualitative Mischung anlangt, so unterscheidet sich der Meteorit von Pultusk nicht von den meisten seiner Art: er enthält nickelhaltiges Eisen, in welchem nur bei einer Probe Spuren von Kupfer und Kobalt, kein Zinn gefunden wurde, drei andere Versuche liessen nichts von diesen Beimengungen erkennen. Er enthält ausserdem Schwefeleisen und Chromeisen, aber keinen Schreibersit, wenigstens vermochte ich trotz sorgfältigster Prüfung keinen Gehalt an Phosphor nachzuweisen. Er ist daher ein Gemenge von

Nickeleisen,

Schwefeleisen,

Chromeisen,

Silicaten zweierlei Art.

Das Schwefeleisen ist keinesfalls Schwefelkies, ob es aber Monosulfuret oder Pyrrhotin sei, wage ich nicht zu bestimmen; ich habe es bei der Rechnung als Monosulfuret angesehen, denn ich war nicht im Stande, in dem von der Behandlung mit Salzsäure verbleibenden Rückstand noch einen Gehalt an Schwefel nachzuweisen. Freilich waren die zu analytischem Verbrauch zur Verfügung stehenden Mengen von dem Meteorit überhaupt nicht bedeutend.

Ausser den genannten Bestandtheilen muss eine geringe Menge einer kohlehaltigen Substanz anwesend sein, denn sie

die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure mit farbloser Natronlösung ausgekocht wurde, färbte sich letztere gelbbraun und die nochmals ausgefällte Kieselerde ebenfalls, letztere wurde aber beim Glühen völlig weiss. Dass nicht Schwefelgehalt die Ursache dieser Färbung war, lehrte eine besondere Prüfung der Natronlösung auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali (mit Nitroprussidnatrium).

Die Versuche, aus dem gepulverten Stein das Magnetische zu isoliren, misslangen. Denn einerseits folgte dem Magnet ausser dem Nickeleisen und Schwefeleisen auch etwas Silicat, andererseits blieb ein Theil Schwefeleisen bei dem Unmagnetischen. Der vom Magnet ausgezogene Theil schwankte zwischen 22 und 26 p.C.

Das Verfahren der einzelnen analytischen Operationen habe ich in den Schriften der physik.-ökon. Gesellschaft zu Königsberg 1868, p. 34 genauer beschrieben und gebe hier nur das Resultat derselben.

Die Bauschanalyse ergab folgende procentige Zusammensetzung

Kieselsäure	36,25
Eisen	31,07 (manganhaltig)
Nickel	1,69
Magnesia	23,47
Kalkerde	2,61
Thonerde	1,22
Natron	0,60
Chrom Eisen	1,30
Schwefel	1,77
	<hr/> 100,18
Dazu	1,92 Sauerstoff für das angenommene Eisenoxydul (s. unten)
	<hr/> 102,10

Spuren Kupfer, Kobalt und Kali.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab sich für

A. durch Salzsäure Zersetzbares 57,84, davon	{	4,86 Schwefeleisen FeS,
		21,08 Nickeleisen,
		31,90 Olivin,
B. durch Salzsäure Unzersetzliches 42,16, davon	{	1,30 Chrom Eisen,
		40,86 Silicat.

Diese Bestandtheile vertheilen sich in folgender Weise

A.	19,39 Eisen	21,08 Nickeleisen (manganhaltig)		
	1,69 Nickel			
		4,86 Schwefeleisen,		
		12,93 Kieselsäure mit	6,716 Sauerstoff	
		14,15 Magnesia	5,66	
		0,65 Kalk	0,18	6,77
		4,17 Eisenoxydul	0,93	
		Spur Thonerde.		
		1,30 Chromeisen,		
		24,00 Kieselsäure mit	12,45 Sauerstoff	
B.	4,46 Eisenoxydul	0,99		
	1,12 Thonerde	0,52		
	2,06 Kalkerde	0,67	6,08	
	9,32 Magnesia	3,75		
	0,60 Natron	0,15		

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Atomgewichte sind

Si	14,8
Fe	28
Ni	29
Mg	12
Na	23
Al	13,63
Ca	20

Wenn man die von Rammelsberg zusammengestellten Analysen von Meteoriten durchmustert, so findet man, dass der von Pultusk in der Nähe derer von Borkut (Ungarn), Klein Wenden (bei Nordhausen) und Blansko (Mähren) stehen, denn es enthalten die Steine von

	Borkut	Pultusk	Kl. Wenden	Blansko
Nickeleisen . .	21,07	21,08	22,90	20,13
Schwefeleisen . .	3,16	4,86	5,61	2,97
Chromeisen . .	0,63	1,30	1,04	0,63
Silicate	75,14	73,45	70,45	76,27

In Bezug auf die procentige Zusammensetzung des in ihm enthaltenen Nickeleisens hat der Pultusker Meteorit die meisten Aehnlichkeit mit denen von Bremervörde, Ohaba und Mezö-Madaras; es enthalten nämlich die Steine von

	Pultusk	Bremervörde	Ohaba	Mezö-Madaras
Eisen . . .	91,99	91,96	92,24	92,35
Nickel . . .	8,01	8,04	7,76	7,40
Kobalt . . .	Spur	Spur	—	0,25
Kupfer . . .	Spur	—	—	—

Die Classification der beiden Silicate kann man wohl nach denselben Principien wie Rammelsberg (Handbuch der Mineralchemie p. 929) vornehmen. Für das Silicat des Theils A bleibt keine andere Annahme als die des Olivins, denn die kleinen Mengen Kalk und Thonerde stammen wohl aus einem Antheil des unzersetzten Silicats. Da nun das ganze Nickel-eisen in die salzsaure Lösung gegangen und der Sauerstoff der vorhandenen Magnesia für die Proportion R_2Si nicht ausreicht, so war wohl die Annahme gestattet, dass ein Theil Eisenoxydul die fehlende Magnesia ersetzt. Die Menge des dazu erforderlichen Fe betrug 4,17.

Da im Silicat B das Sauerstoffverhältniss der Basen zu dem der Säure nahezu 1 : 2 ist, so mag man auch hierin Rammelsberg's Ansicht theilen, dass es ein Gemisch von Labrador und Augit sei. Man könnte aber auch das Mineral mit Daubrée für Chladnit halten (wegen seines ungewöhnlich grossen Magnesiagehalts) unter der Voraussetzung, dass Eisenoxydul auch hier vicariirend für Magnesia eintritt. Nur steht dieser Annahme der nicht ganz unbedeutende Natrongehalt entgegen.

Als ich die analytischen Versuche mit dem Meteorit von Pultusk beendet hatte, erhielt ich durch die Güte des Herrn Rectors der Universität Warschau ein ansehnliches Stück dieses Meteorsteins und zugleich eine Abhandlung betitelt: *notice sur la météorite tombée le 30. Janv. 1868 aux environs de la ville de Pultusk. Publiée par la haute Ecole de Varsovie.* In der letzteren befindet sich unter anderem auch das Resultat einer chemischen Analyse des Herrn Prof. Wawnikiewicz, welches folgende Zusammensetzung angiebt

Magnetische Theile	24,790
Schwefeleisen	5,296
Chromeisen	1,055
Silicate (in Salzsäure löslich) . . .	32,374
Silicate (in Salzsäure unlöslich) . .	36,485

Die magnetischen Theile sind nach der Beschreibung des Warschauer Gelehrten als compacte politurfähige Masse vorhanden gewesen, der er folgende Zusammensetzung (an 5 Grm. ermittelt) zutheilt

Eisen mit Spuren Kupfer und Phosphor	95,54
Nickel mit Spuren Kobalt	4,41

Die Abweichungen dieser Angaben von den meinigen sind im Ganzen nicht sehr erheblich und treffen am meisten den Metallbestandtheil, den ich, wie oben angeführt, nicht durch den Magnet zu isoliren vermochte. Eine Analyse der beiden Silicate scheint Herr Wawnikiewicz nicht angestellt zu haben.

Schliesslich verfehle ich nicht, Sr. Magnificenz dem Herrn Rector der Universität Warschau hierdurch öffentlich meinen Dank für seine Sendung auszusprechen, da diese mir das Material zu weiteren genaueren Analysen und Ausfüllung der Lücken meiner ersten Beobachtungen gewährt.

II.

Ueber die Meteoriten.

Daubrée hat in der Adresse an die Jahresversammlung der geologischen Gesellschaft 1867 einige Resultate über synthetische Versuche betreffend die Meteorite mitgetheilt.

Er suchte zunächst Meteoreisen nachzuahmen, namentlich solches, welches die Widmannstätt'schen Figuren gut zeigt. Diess gelang nicht durch blosses Schmelzen des Meteorit von Caille (Var) in einem Thontiegel, auch nicht durch Schmelzen von weichem Eisen mit etwas Nickel, Einfachschwefeleisen und Silicium, obwohl das Product sehr krystallinisch war. Als aber zu dem weichen Eisen 2—5—10 p.C. Phosphoreisen und zugleich etwas Nickel gefügt und mit etwa 2 Kilogr. operirt wurde, zeigte der anpolirte Klumpen beim Aetzen mitten in regelmässigen dendritischen Mustern Linien eines glänzenden Minerals in netzförmiger Gestalt.

Darnach wurden die steinigen Meteoriten nachgeahmt, indem der Vf. gewisse Gesteine, wie Peridot, Lherzolith, Hypersthen, Basalt und Melaphyr einschmolz. Hierbei resultirten Proben von Eisen, die in Bezug auf Zusammensetzung und Gefüge manchen Meteoriten überaus ähnlich waren.

namentlich gilt diess für das aus dem Lherzolith von Prades (Ostpyrenäen) erhaltenem Metall. Diese künstlichen Meteor-eisen enthielten, wie die natürlichen, Nickel, Chrom und Phosphoreisen, letzteres in langen Nadeln.

Das Product vom Umschmelzen von etwa 30 erdigen Meteorsteinen war in der Regel durchaus krystallinisch und zeigte gewöhnlich metallische Körnchen, zerstreut in einem Gemisch von Peridot (Mg_2Si) und Enstatit ($MgSi$), von denen ersterer meist an der Oberfläche eine dünne krystallinische Haut, letzterer im Innern lange nadelförmige Krystalle bildete. Dagegen lieferten die Meteorite von Juvenas, Jonzac und Stannern beim Umschmelzen nur eine glasige Masse. — Peridot aus dem Basalt von Langeal und Lherzolith von Videssos und Prades gaben krystallinische Schmelzen von der Structur des ursprünglichen Gesteins.

Wurden solche Gesteine bei Anwesenheit reducirender Substanzen geschmolzen, so sonderte sich das Eisen, welches anderenfalls im Silicat gebunden blieb, in Körnern verschiedener Grösse aus, die durch den Magnet ausziehbar waren und stets Nickel enthielten. — Wasserstoff brachte in der Rothgluth eine ähnliche Wirkung hervor.

Wenn umgekehrt Kiesel-Eisen in einem Magnesiatiegel durch das Gasgebläse erhitzt wurde, oxydirte sich das Eisen partiell und man erhielt ein Gemenge von Peridot und Eisen, welches den Meteoriten sehr ähnlich war. Ebenso, wenn ein Gemisch von Kiesel-Eisen, Kieselerde, Magnesia, Nickel-, Phosphor- und Schwefel-Eisen erhitzt wurde; dann fand sich das von Berzelius beschriebene Eisen-Nickel- und Magnesium-Phosphuret.

Aus seinen Versuchen schliesst der Vf., dass viele Meteoriten aus dem metallischen in den theilweis oxydirten Zustand übergegangen sind, entsprechend dem letzten Versuch, da man Reduction aus dem Silicat durch Kohle nicht wohl annehmen könne. Nur diejenigen Meteoriten, die Pyropen und Anorthit enthalten, müssen auf andere Art entstanden sein.

III.

Neues Meteoreisen von Mexiko.

Lawr. Smith theilt die Analyse eines Meteoreisens mit, über dessen Abstammung er von Dr. J. Leidy folgende Notiz erhielt: „Vor einiger Zeit übertrug die American Society ihre naturwissenschaftliche Sammlung an die Academy of Natural Sciences. Unter den Mineralien befand sich eine Abtheilung mexikanischer, die Herr Poinsett gesammelt hatte und neben reichen Silbererzen auch das in Rede stehende Meteoreisen, signirt native silver, Mexico, enthielt. Es schien ein unversehrter Meteorit zu sein, 2 Zoll lang, $1\frac{1}{2}$ breit, $1\frac{1}{4}$ hoch (in der Mitte) und flacht sich nach jedem Ende unregelmässig ab. Gewicht 3600 Grains. Die abgeschnittene Fläche ist hexagonal, zeigt krystallinisches Gefüge ohne Anwendung von Säure.

Die Structur ist höchst krystallinisch, indem sich Blätter von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke unter einander kreuzen. Mit Säuren entwickeln sich ausgezeichnete Widmannstätt'sche Figuren. Spec. Gew. 7,72. Zusammensetzung

Eisen	91,103
Nickel	7,557
Kobalt	0,763
Phosphor	0,020
Schwefel, Kupfer . .	Spuren

Möglicher Weise ist diess anscheinend complete Stück doch nur ein Theil von der jüngst vom Gen. Bazaine nach Frankreich geschickten grossen Meteormasse. Denn wenn losgelöste Stücke von krystallinischem Eisen lange Zeit liegen bleiben, so nehmen sie das Ansehen vollständiger Individuen an.

(Sill. Amer. Journ. 45, No. 133.)

IV.

Ueber einige neue Manganverbindungen.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. 65, p. 107.)

Fluormanganige Säure, MnFl_2 . — Dieser Körper bildet sich 1) bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chlormanganäther. Die grüne Flüssigkeit wird in ihrem unteren wasserhaltigen Theile von der gebildeten fluormanganigen Säure braun gefärbt.

2) Wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd einwirkt. Letzteres löst sich darin langsam auf, ohne jedoch die angewendete Säure vollständig zu neutralisiren. Dieser Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verdeckt aber die Reactionen der neugebildeten Fluorverbindung durchaus nicht. Die Eigenschaften derselben sind die der Superchloride; sie entfärbt Indigosolution und wird von Eisenvitriol entfärbt. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen braun wird. Brucin wird durch dieselbe geröthet; mit Anilin, Naphtylamin etc. giebt sie Färbungen.

Sie verkohlt zum Theil die Phenylsäure, indem sie dieselbe in eine braune harzige Masse umwandelt, welche Dichroismus zeigt und die durch unterchlorigsaures Natron grün gefärbt wird.

Bei Gegenwart von Glykose, Gummi und anderen Kohlehydraten hält sich die Fluorverbindung unverändert. In Alkohol ist sie löslich, mit Aether aber verbindet sie sich nur bei Abwesenheit von Wasser. Durch viel Wasser wird die fluormanganige Säure zersetzt. Freies oder kohlensaures Alkali begünstigen diese Reaction. Ebenso wird sie durch die Chlorverbindungen der Alkalimetalle zerlegt. Unter allen diesen Umständen bildet sich Mangansuperoxyd, das in der feinen Zertheilung die Flüssigkeit braun färbt. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit könnte man glauben, dass das Mangansuperoxyd nur in der Fluorwasserstoffsäure gelöst sei; die folgen-

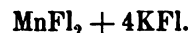
den Thatsachen beweisen aber, dass es sich hier um eine chemische Verbindung handelt.

Fluormanganigsaure Salze. — Beim Vermischen der oben genannten Flüssigkeit mit Fluorkalium erhält man einen rosenrothen Niederschlag von constanter chemischer Zusammensetzung, der bei 100° getrocknet aus gleichen Aequivalenten der Fluosäure und Fluobase zusammengesetzt ist.

Mit Fluorammonium erhält man analoge Resultate, nur ist das hierbei entstehende Product löslicher. Mit Fluornatrium entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol ein Niederschlag.

Die Haloidsalze, die man auf diese Weise erhält, haben dieselben Eigenschaften wie die fluormanganige Säure; durch viel Wasser werden sie zersetzt. In syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf und verhalten sich wie Oxydationsmittel.

Sie alle zersetzen sich in der Wärme, jedoch kann man dieselben in einer wässrigen Lösung der Fluoralkalimetalle bis zum Sieden der letzteren ohne Zersetzung erhitzen. Beim Erhitzen giebt das Ammoniaksalz einen Rückstand von Oxyd und Fluorid; das Kalisalz schmilzt und verliert fluormanganige Säure. Nach längerem Schmelzen erhielt ich ein basisches Fluosalz von der Formel



Dasselbe erhält man auch, wenn man Mangansuperoxyd mit Fluorkalium schmilzt.

Das Fluormanganfluorkalium wird beim Schmelzen blau, nimmt jedoch beim Erkalten wieder die rothe Farbe an. Schmilzt man es aber mit Chlorcalcium, so behält es die blaue Farbe.

Das Fluormanganfluornatrium schmilzt schwer und verliert dann für immer seine rosenrothe Farbe.

Auch mit den schweren Metallen verbindet sich die fluormanganige Säure. Die Bleiverbindung ist ein rosafarbener Niederschlag, der sich bei Gegenwart von viel Wasser bräunt. In einer concentrirten Lösung von Fluorkalium ist derselbe löslich. Die Verbindung bildet sich, wenn man fluorman-

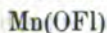
ganige Säure mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt.

Mit organischen Basen giebt die fluormanganige Säure ähnliche Verbindungen, wenn dieselben nicht, wie z. B. Anilin und Naphtylamin, verändert werden.

Ich erhielt eine Verbindung der fluormanganigen Säure mit Gummi als einen rosenrothen Niederschlag, ferner die Verbindung mit Trimethylamin, welche sich ähnlich verhielt.

Im Allgemeinen scheint die Affinität zwischen der Säure und den organischen Basen keine sehr ausgeprägte zu sein. So geben Caffein und Strychnin keine zufriedenstellenden Resultate.

Oxyfluormanganigsaure Salze. — Wenn man zu einer siedenden Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium tropfenweis Mangansuperchlorid fügt, so scheidet sich ein rosafarbenes Pulver ab, was im Allgemeinen die Eigenschaften mit den obengenannten Verbindungen theilt. Die Analyse jedoch zeigt, dass in dieser Verbindung 1 Aeq. Fluor durch Sauerstoff vertreten ist, so dass die Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist und dem entsprechend den Namen Oxyfluormanganige Säure erhalten muss.

Um die Aetherverbindungen darzustellen, löst man die trockene Kaliumverbindung in wasserfreiem, mit Fluorsilicium gesättigten Aether auf. Beim Umrühren wird die Flüssigkeit braun, mit einem Stich ins Violette. Eine kleine Menge Wasser zerstört die Farbe, indem es die Säure aufnimmt. Durch überschüssiges Wasser werden sie zersetzt; in syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf. Ueberhaupt sind die Eigenschaften der Aetherverbindungen genau so wie die der vorherbeschriebenen Körper.

Mangansesquifluorverbindungen und Mangansesquioxo-
fluorverbindungen. Diese Verbindungen zeigen ähnlich wie die entsprechenden Chlor-, Jod- und Bromverbindungen verschiedene Eigenschaften und bilden mit den Fluobasen ähnliche Verbindungen wie die oben genannten Verbindungen. Die Eigenschaften sind nahe dieselben und sie lassen sich daher nur durch die Analyse von einander unterscheiden.

Ich erhielt folgende Zahlen :

	MnFl_2KFl		MnFlOKFl		$\text{Mn}_2\text{Fl}_2\text{O} + 2\text{KFl}$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Fl	46,15	46,27	33,75	33,19	35,02	35,04
Mn	22,26	22,9	24,44	24,32	25,34	25,23
K	31,58	29,90	34,66	—	35,94	36,54
O	—	—	—	—	3,68	—

Dieselben Verbindungen erhält man auch, wenn man übermangansaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich unter Entweichen von Ozon und Abscheidung des rosenfarbigen Niederschlags.

V.

Die Cyanverbindungen des Mangans.

Die Untersuchungen, welche J. H. Eaton und R. Fittig darüber angestellt haben, weichen nicht wenig in manchen Stücken von den bisherigen Angaben ab und zeigen, dass Mangan in der Bildung von Doppelcyanüren sich ganz anders dem Eisen verhalte, nur sind die Mangandoppelcyanide leicht zersetzlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 157).

Kalium-Mangancyanür, $\text{KCy} + \text{MnCy}_2$. Von den bis jetzt bekannten Angaben über das Verhalten der Manganoxycyansalze zu Cyankalium (Haidlen-Fresenius, Rammelsberg, Gmelin, Balard) weichen die Erfahrungen der Vff. ab. Man fügte zu wässriger Cyankaliumlösung (nach Liebig bereitet) eine mässig concentrirte von essigsaurem Mangan und erhielt einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Umschütteln löste, wenn die Cyankaliumlösung concentrirt war. Setzt man weiter Mangansalz zu, so entsteht nachher ein grüner Niederschlag, der sich nicht wieder löst. Dieser wird sogleich aufs Filter gebracht und mit ausgekochtem Wasser gewaschen, luftbeständig, man kann ihn über Vitriölöl, oder bei 100° trocknen und er hat dann die obige Formel. Löst man ihn aber in der Flüssigkeit, wo er entstand, so färbt sich allmählich braun.

In überschüssigem Cyankalium löst sich diese grüne Verbindung.

bindung leicht mit gelber Farbe und bei Zusatz von Alkohol scheiden sich blaue glänzende Krystallblättchen aus, die man nicht aus Wasser, wohl aber aus wenig Cyankaliumlösung umkrystallisiren und in prächtigen tiefblauen durchsichtigen isolirten quadratischen Tafeln gewinnen kann. Am reichlichsten erhält man das Salz durch Eintragen festen Cyankaliums in concentrirte Manganacetatlösung und zeitweiliges Hinzufügen einiger Tropfen Wassers.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches es sehr schnell an der Luft und im Exsiccator abgibt und dann grauviolett wird. Es besteht frisch aus $\text{MnCy}_2 \cdot (\text{KCy})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ und entspricht also genau dem Blutlaugensalz $4\text{KCy} + \text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die blauen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser leicht zu einer fast farblosen klaren Flüssigkeit, die bald nachher trübe wird und einen grünen Niederschlag des vorigen Salzes aussondert. Es zerlegt sich also $4\text{KCy} + \text{MnCy}_2$ in 3KCy und $\text{MnCy}_2 + \text{KCy}$ d. h. ebenso wie das gelbe Blutlaugensalz durch Schwefelsäure bei der Blausäurebereitung. Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyantrkalium sogleich unter Abscheidung von Manganoxxydhydrat, bei Gegenwart von Cyankalium nur langsam. — Das trockene Salz wird bei 100° nicht verändert, bei 200° in eine braune Masse verwandelt.

Die frische wässerige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die meist leicht veränderlich sind. Salzsäure fällt aus der frischen Lösung des blauen Salzes einen schwatzigweissen Niederschlag, Schwefelalkalien schlagen nach einiger Zeit Schwefelmangan nieder.

Kalium-Mangancyanid, $3\text{KCy} + \text{MnCy}_2$, scheidet sich aus der wässerigen cyankaliumhaltigen Lösung der an der Luft gelegenen blauen Krystalle (s. oben) in grossen granatrothen Prismen aus von der Zusammensetzung, wie Rammelsberg sie fand. Es ist dem rothen Blutlaugensalz isomorph und entsteht ebenso wie dieses, nur reicht beim blauen Mangan-salz schon der oxydirende Einfluss der Luft hin, während das gelbe Blutlaugensalz kräftigerer Oxydationsmittel bedarf. Die momentane Umwandlung des blauen Mangancyantr-Kaliums in braunes Cyanid-Kalium durch kochendes Wasser beruht wahrscheinlich auf Wasserzersetzung.

Natrium-Mangancyanür bildet sich auf ganz analoge Weise wie das Kaliumsalz. Die aus concentrirter Lösung anschaulich erhaltenen Krystalle sind durchsichtige amethystrothe grosse Oktaëder, $4\text{NaCy} + \text{MnCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, die noch rascher als das Kaliumsalz verwittern, violettblau werden und sich zu Manganhydroxyd ebenso wie letzteres verhalten.

Natrium-Mangancyanid, ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, krystallisirt entweder in Oktaëdern oder in durchfallendem Licht bläulichviolett sind oder in sechsseitigen Prismen. Beide Formen involviren einen verschiedenen Wassergehalt, verwittern aber gleichmässig schnell. Wahrscheinlich enthält das oktaëdrische Salz $4\text{H}_2\text{O}$, das rothe hexagonale das wasserfreie besteht aus $3\text{NaCy} + \text{MnCy}_2$.

Ammonium-Mangancyanür. Setzt man zu Cyanammon (aus Blausäure und Ammoniak bereitet) essigsaures Mangan, so fällt zuerst ein weisser krystallinischer Niederschlag, der beim Umschütteln löslich, dann weiterhin ein grüner, Natriumcyanid MnCy_2 , der im Exsiccator, aber nicht bei 100° beständig, und in Cyanammon sich zu gelber Flüssigkeit löst, und in Wasser jedoch keine dem gelben Blutlaugensalz analoge Verwitterung zu gewinnen war. Beim Verdampfen zersetzt sich das Salz, so, dass schliesslich kaum noch Mangan in Lösung bleibt.

Baryum-Mangancyanür scheidet sich in kleinen Krystallgruppen ab, die Wasser enthalten und dasselbe im Exsiccator oder bei 100° rasch verlieren, in kaltem Wasser sich lösen und nur langsam dadurch sich zersetzen. Das bei 100° getrocknete Salz $2\text{BaCy} + \text{MnCy}_2$.

Baryum-Mangancyanid entsteht, wenn das wasserfreie Salz lange in der Mutterlauge verweilt. Die gelbe Lösung verdunstet, verdampft eine rothe Masse ab und diese löst sich theils wieder in Wasser, um bei freiwilligem Verdunsten eine hellrothe Krystallmasse zu geben. Das im Exsiccator getrocknete Salz hat die Formel $3(\text{BaCy}) + 2(\text{MnCy}_2)$.

Calcium-Mangancyanür, durch Alkohol ausgefällt, krystallinischer blauer Niederschlag, $2(\text{CaCy}) + \text{MnCy}_2$, demselben Verhalten wie das entsprechende Baryumsalz. Beim Verdunsten in überschüssiger Cyanammonlösung.

Berthelot: Verschied. Kohlenwasserstoffe aus d. Steinkohlentheer. 15

kohlensäurefreier Luft geht es in *Cyanidsalz*, $3(\text{CaCy}_2) + 2(\text{MnCy}_2)$, über, welches als hellrothe krystallinische Masse erhalten wird.

VI.

Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 65, p. 465 et 507.)

I. Styrolen, C_{10}H_8 .

Das Styrolen, das Naphtalinhydrür und das Benzol sind dem Acetylen polymere Kohlenwasserstoffe, welche aus letzterem auch durch directe Umwandlung erhalten werden können. Da nun der Steinkohlentheer bekanntlich Benzol enthält, so vermuthete ich auch Styrolen in demselben. Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Um das Styrolen zu gewinnen, muss man die rohen Steinkohlentheeröle yerarbeiten, bevor sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt worden sind. Man wandelt das Styrolen in Metastyrolen um und regenerirt es daraus wieder durch Hitze *). Ich erhielt auf diese Weise das reine Styrolen mit allen charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche diesen Kohlenwasserstoff auszeichnen.

II. Cymen, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$.

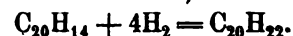
Die Bildung des Styrolen lässt sich von der polymeren Condensation des Acetylen ableiten oder einfacher durch die wechselseitige Einwirkung des freien Benzols und Acetylen, bei welcher sich zuerst Styrolen bildet, hierauf durch eine Reihe von Zersetzungen das Naphtalin und Anthracen. Die Bildung der Homologen des Benzol: des Toluen, Xylen und Camolen in dem Steinkohlentheer ist nach ähnlicher Theorie zu erklären wie die Einwirkung des Benzol im statu nascendi

*) Genauere Angaben hierüber finden sich Ann. de Chimie et de Physique. 4. serie. t. 12, octobre 1867.

auf nascirendes Formen bei der trockenen Destillation. selbe Theorie deutet ausserdem noch auf das Cymen Tetramethylbenzol.

Bis vor Kurzem war die Anwesenheit des Cymen in Steinkohlentheer ohne Zweifel, man hatte dem mit diesem Namen bezeichneten Körper einen bei 170° liegenden Siedepunkt gegeben. Neuerdings ist durch eine Reihe von Untersuchungen von Beilstein und Kögler nachgewiesen worden, dass der bei ungefähr 166° siedende Kohlenwasserstoff in den Steinkohlentheerölen identisch mit dem Cumolen, $C_{10}H_{16}$, ist. Einen anderen Kohlenwasserstoff aus derselben Reihe mit höherem Aequivalent konnten sie nicht gewinnen.

Dennoch ist in dem Steinkohlentheer wirklich Cymen vorhanden. Man kann es erhalten, wenn man fractionirte Destillation mit Fällung durch Pikrinsäure verbindet, durch welche letztere das beigemengte Naphtalin entfernt wird. Die bei 180° siedende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. die gewöhnlichen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zeigt, liess seine Constitution festzustellen, wendete ich die von mir beschriebene Reductionsmethode an *). Ich erhitzte Cymen mit 80 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Hierdurch verwandelte es sich fast gänzlich in Decylenhydrür, $C_{10}H_{18}$, das zwischen 155 und 160° siedet,



Durch diese Umwandlung unterscheidet sich das Cymen von dem Tetramethylbenzol von den metameren Kohlenwasserstoffen, wie Aethylxylen, Propyltoluen u. s. w., welche nur theilweise in Decylenhydrür umgewandelt werden würden, da sich ein anderer Theil zersetzt und gesättigte Hydrüre erzeugt, welche den beiden erzeugenden Kohlenwasserstoffen entsprechen.

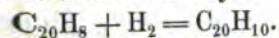
III. Naphtalinhydrür, $C_{10}H_{10}$.

Es finden sich in der That im Steinkohlentheer Kohlenwasserstoffe, welche theils durch wechselseitige Einwirkung, theils durch Wirkung auf den Wasserstoff entstanden sind, wie sich voraussehen liess, so die Derivate von den u

*) Dies. Journ. 104, 103.

sättigten Kohlenwasserstoffen (carbures incomplets) wie Naphthalin, Acenaphten und Anthracen.

Wenn man Naphtalin der Einwirkung wasserstoffabgebender Agentien und speciell der Jodwasserstoffsäure oder auch der successiven Behandlung mit Kalium und Wasser aussetzt, so wandelt es sich in das Hydrür, $C_{20}H_{10}$, um,



Es liess sich also die Existenz dieses Hydrürs im Steinkohlentheer voraussehen, überdiess auch insofern, als dieses Hydrür ein polymerer Körper des Acetylen ist.

Man kann das Naphtalinhydrür auch daraus gewinnen, auf dieselbe Weise wie das Cymen, nur dass man die schweren Oele in Arbeit nimmt. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei ungefähr 250° , besitzt einen starken unangenehmen Geruch, löst sich in rauchender Salpetersäure, in rauchender und selbst in gewöhnlicher Schwefelsäure. Durch Brom wird es angegriffen, dagegen wird eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure nicht davon gefällt u. s. w.

Es besitzt eine höchst charakteristische Eigenschaft, es wird nämlich beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre bis zur Rothgluth das Naphtalin daraus regenerirt.

Meine Versuche führten mich überdiess zu der Annahme, dass in den schweren Steinkohlentheerölen noch ein anderes flüssiges Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{12}$, existirt, was dem Naphtalinperchlorür entspricht. Auch finden sich darin ein Acenaphtenhydrür, $C_{24}H_{12}$, eine bei ungefähr 260° siedende Flüssigkeit und ein Anthracenhydrür, $C_{28}H_{14}$, eine Flüssigkeit bei ungefähr 285° siedend u. s. w.

IV. Fluoren.

Das Fluoren ist ein neuer krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, der sich beim Rectificiren der schweren Steinkohlentheeröle abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten. Das Fluoren schmilzt bei 113° und siedet bei 305° . Hierdurch unterscheidet es sich von allen bekannten Kohlenwasserstoffen. Es löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Alkohol. Die Analysen gaben 93,5 bis 94 p.C. Kohlenstoff und 6,5 bis 6,2 p.C. Wasserstoff, also fast

dieselben Zahlen wie die **Mehrzahl** der pyrogenen Kohlenwasserstoffe. Ich wage daher nicht eine Formel für Fluoren aufzustellen.

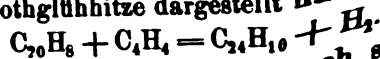
Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und Iod wirken auf ähnliche Weise auf dasselbe wie auf die pyrogenen festen Kohlenwasserstoffe. Die Lösung in Schwefelsäure ist fast ungefärbt wenn die Säure rein ist. Die Lösung färbt die geringste Spur einer salpetrigsauren Verbindung Lösung grün und mehr davon violett. Ich habe nicht beobachtet, dass die grünen, blauen und violetten Farben, die schwefelsauren Lösungen verschiedener pyrogener Kohlenwasserstoffe zeigen, von der Gegenwart einer Spur salpetriger saurer Verbindungen abhängen.

Das Fluoren bildet mit Pikrinsäure eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich in Steinkohlentheeröl leicht löst, durch Alkohol aber zersetzt wird. Dem neuen Reagens von Fritzsche *) bildet das Fluoren rhomboidale gelbe Blättchen, welche einen Stich ins Violette zeigen. Sie sind jedoch kastanienfarben, wenn sie an den Kanten unter dem Mikroskop betrachtet werden.

Das Fluoren bildet sich bei der Zersetzung des Anthracens durch Hitze neben Anthracen und bei einigen anderen Reactionen.

V. Acenaphten, $C_{12}H_{10}$ (Acetylonaphtalin).

Das Acenaphten ist ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welchen ich in dem Steinkohlentheer und auch künstlich durch Reaction von freiem Naphtal Aethylen bei Rothglühhitze dargestellt habe:



Auch entsteht das Acenaphten durch secundäre Reactionen bei der Einwirkung des Benzols auf Aethylen. Das Verfahren, welches ich zur Darstellung des Acenaphtens aus dem Steinkohlentheer angewendet habe, ist in meiner Abhandlung beschrieben. Die Formel der Acenaphtens wurde nach Analyse desselben und seiner sauren Verbindung $C_{12}H_{10} \cdot C_{12}H_2(NO_2)_2O_2$ aufgestellt.

*) Dies. Journ. 101, 333.

Es bildet farblose glänzende Nadeln oder Blättchen, welche an beiden Enden zwei schräge Flächen tragen. Die Krystalle erreichten einigemal eine Länge von 8—10 Cm. Der Geruch des Acenaphtens ist ähnlich dem des Naphtalin, nur schwächer und weniger aromatisch. Sowohl in festem als in geschmolzenem Zustand ist es dichter als Wasser von derselben Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 93° ; der Siedepunkt zwischen 284 und 285° . Es ist in siedendem Alkohol leicht auflöslich; die erkaltete Lösung enthält aber nur etwa 1 p.C. Acenaphten.

Es verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet orangegelbe Nadeln, ähnlich dem chlorenchromsauren Kali. Ihre Formel ist oben angegeben.

Rauchende Schwefelsäure und selbst die gewöhnliche lösen das Acenaphten und bilden damit eine gepaarte Säure, deren Salze äusserst löslich in Wasser sind. Mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das Binitroacenaphten, $C_{24}H_8(NO_2)_2$, welches in feinen gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol fast unlöslich sind. Geschmolzenes Acenaphten wird von Natrium nicht verändert; dagegen bildet sich durch *Kalium* das Kaliumacenaphten, $C_{24}H_8K$, unter Entwicklung von Wasserstoff.

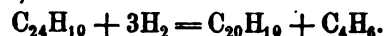
Durch Brom wird das Acenaphten heftig angegriffen; wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet, erhält man eine Bromverbindung, $C_{24}H_8Br_6$.

Die Einwirkung des Jod ist die merkwürdigste. Erwärmt man Acenaphten mit demselben über freiem Feuer oder auch im Wasserbade, so wird der Kohlenwasserstoff in einen polymeren braunen zähen Körper umgewandelt.

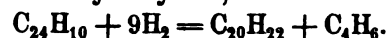
Es wirkt also hier das Jod ähnlich wie bei dem Styrolen und mehreren anderen Kohlenwasserstoffen. Diese Reactionen lassen sich mit denen vergleichen, welche das Jod auch mit Schwefel und Phosphor hervorbringt.

Von Jodwasserstoffsäure wird das Acenaphten über 100° angegriffen, unter Freiwerden von Jod und Bildung eines flüssigen Hydrärs, welches bei ungefähr 270° siedet ($C_{24}H_{12}$?). Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, entstehen aus

dem Acenaphten als Hauptproducte Naphtalinhydrat, Aethylenhydrat,



Die grösste Wasserstoffaufnahme wird bei Anwesenheit von 80 Th. Jodwasserstoffsäure erzielt; man erhält hieraus als Hauptproduct Decylenhydrat,



Nach den analytischen und synthetischen Versuchen kann man dem Acenaphten folgende Formel ertheilen: $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{H}_6)_2$. Es ist eine Verbindung von Naphtalin mit Acetylen, analog wie das Styrolen als Verbindung von Benzol mit Acetylen betrachtet ist: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_2$. Diese Formel zeigt den Unterschied zwischen dem Acenaphten und dem isomeren Phenyl, welches aber von 2 Mol. Benzol durch Substitution des Wasserstoffs $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_6)_2$ aus $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{H}_2)_2$ sich ableitet. Die Formel entspricht den Reactionen und der Sättigungscapacität des Acenaphten nach der neuen Theorie der aromatischen Körper.

VI. Anthracen, $\text{C}_{28}\text{H}_{10}$.

Mit diesem Namen bezeichne ich einen auf folgende Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff. Es werden die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, welche weniger flüchtig sind als das Naphtalin, destillirt und das Ueberbleibende bis zum Siedepunkte des Quecksilbers und vielleicht ein wenig höher Uebergehende gesondert aufgefangen. Das Product wird wieder destillirt bis das Thermometer 350° zeigt. Der grösste Theil des in der Retorte befindlichen Rückstandes besteht jetzt aus Anthracen. Die Masse wird 4—5 Mal in leichtem Steinkohlenöl umkrystallisirt. Das letzte Product lässt man 1 Mal aus Alkohol krystallisiren. Zuletzt destillirt man den Kohlenwasserstoff aus einer Retorte, die über den Schmelzpunkt der Masse erhitzt werden darf. Man erhält auf diese Weise einen in blendend weissen rhombischen Tafeln krystallisirten Kohlenwasserstoff, welche rhombenmals an zwei Enden abgestumpft sind, was ihnen das Aussehen von hexagonalen Krystallen giebt. Es besitzt im vollkommen reinen Zustande eine violette Fluorescenz. Sein Siedepunkt liegt bei 340° .

liegt nahe dem des Quecksilbers, der des Festwerdends bei ungefähr 210° . Das Anthracen erleidet, glaube ich, unter dem Einflusse der Hitze eine ähnliche Veränderung wie der Schwefel, Phosphor und das Styrolen.

Der Körper besitzt die Formel $C_{28}H_{10}$; seine Reactionen und allgemeinen Eigenschaften sind die des Anderson'schen Anthracens und es scheint mir mit einem kürzlich von Fritzsche untersuchten Kohlenwasserstoff identisch, welcher mit dem neuen Reagens von Fritzsche röthlich-violette rhomboidale Blättchen giebt. Dieselben Blättchen können erhalten werden mit dem von mir aus dem Steinkohlentheer ausgezogenen Kohlenwasserstoff, aber nur bei vollständiger Reinheit. Bei meinen ersten Versuchen, welche ich mit dem von Fritzsche selbst erhaltenen Reagens anstellte, beobachtete ich bei mehreren Wiederholungen Stückchen von Anthracen, die bei 210° schmolzen, die gewöhnlichen Eigenschaften besaßen, aber blaue Tafeln lieferten. Dieser Umstand liess mich über die Identität des Anthracens und des Kohlenwasserstoffs von Fritzsche zweifeln; seitdem aber habe ich gefunden, dass ein einmaliges Krystallisiren aus Alkohol genügt, um einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der die röthlich-violetten Tafeln ohne jede Beimischung liefert. Auch ist es mir in der letzten Zeit gelungen, dieselben Blättchen mit ihrer charakteristischen Färbung zu erhalten, sowohl aus Anthracen, welches ich durch pyrogene Zersetzung des Toluens erhalten hatte, als auch aus solchem, welches durch die Reaction von Benzol auf Styrolen entstanden war. Auch Anthracen, welches nach der Lemprieht'schen Methode durch Zersetzung des Chlortoluens mit Wasser dargestellt worden war, gab die Reaction.

Bei Wiederholung der Versuche mit vollkommen reinem Anthracen, welche ich vor kurzem mit einem unreinem Producte und Jodwasserstoffsäure angestellt habe, kam ich genau zu denselben Resultaten; es bildeten sich die Hydrüre $C_{28}H_{30}$ und $C_{14}H_{16}$. In Bezug hierauf verweise ich auf meine oben citirte Abhandlung, in welcher überdiess die Versuche, welche zur Feststellung der Formel und Constitution des Anthracens, $C_4H_2(C_{12}H_4[C_{12}H_4])$, dienten, genau angeführt sind.

Das Vorkommen des Acenaphtens und Anthracens in der Steinkohlentheer, ebenso wie die künstliche Bildung des Acenaphtens aus freiem Naphtalin und Aethylen und die Synthese des Anthracens, theils nur aus freiem Styrolen und Benzol, theils aus Toluol allein, liefern eine neue Stütze für die von mir ausgesprochenen Gesetze, welche bei den directen und wechselseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe gelten. Die von mir beobachteten Reactionen zwischen dem Benzol und Aethylen sind die Typen einer Menge ähnlicher Reactionen, die zuerst zwischen den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen, aus den ersten ihrer Zersetzungsproducte, wie Styrolen, Naphtalin, Phenyl, Anthracen, Chrysen u. s. w. sich geltend machen, dann aber auch zwischen diesen neuen Kohlenwasserstoffen selbst, welche zu zweien, zu dreien u. s. w. auf einander wirken.

VII.

Ueber die Chinongruppe.

Graebe hat durch eine Reihe von Versuchen genauere Einsicht in die Constitution des Chinons zu gewinnen gesucht und ist zu dem Resultate gelangt, dass alle Derivate am genügendsten dadurch erklärt werden, dass man das Chinon als ein Benzol ansieht, in welchem 2H durch 2Θ ersetzt sind, also $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \Theta \\ \Theta \end{Bmatrix}$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 1).

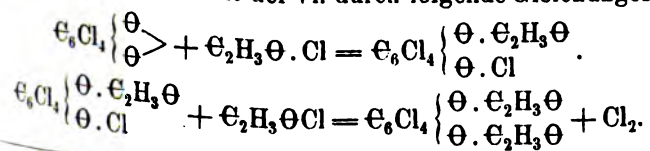
Gechlortes Chinon. Die Darstellung des Chloranils*) hat der Vf. dahin verbessert, dass er krystallisirten Phenylalkohol

*) Unter Chloranil versteht der Vf. nach seiner ausdrücklichen Erklärung nicht die von mir mit diesem Namen bezeichnete Verbindung, welche später als Tetrachlorchinon erkannt worden ist, sondern vielmehr das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches man direct durch Einwirkung von chloresaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält und welches auch aus Salpetermin erhalten wird. Der Vf. kann nicht meinen, dass auch die von mir dem Namen Chloranil belegte und mehrfach analysirte Verbindung ein Gemenge gewesen sei. Es wird daher der Name Chloranil, welches

mit 4 Th. chlorsauren Kalis mischte und das Gemenge in mit gleichem Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure eintrug. Bei gelindem Erwärmen bilden sich rothe Krystalle, die bei weiterem Zusatz von chlorsaurem Kali gelb werden. Diese reinigt man, nachdem sie zuvor mit Wasser gewaschen sind, durch kalten Alkohol von schmierigen Beimengungen und unterwirft sie nachher einer Scheidung, denn sie bestehen aus Tetra- und viel Tri-Chlorchinon. Die beste Methode zur Scheidung ist die Ueberführung derselben in die entsprechenden Hydroverbindungen mittelst schwefliger Säure und Auskochen der weissen Krystallmasse mit Wasser, wobei Trichlorhydrochinon in Lösung geht und die Tetraverbindung zurückbleibt. Letztere hält aber hartnäckig vom Trichlorhydrochinon zurück. Beide kann man in Tri- resp. Tetra-Chlorchinon zurück verwandeln, indem man sie mit Salpetersäure behandelt.

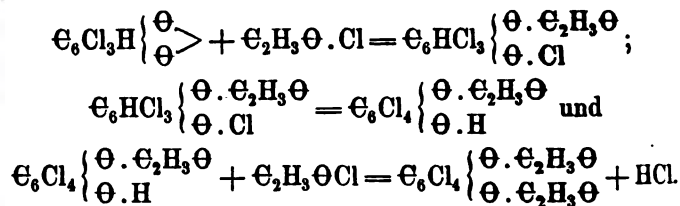
Tetrachlorchinon und *Phosphorchlorid*, mit gleichem Theil Phosphoroxychlorid vermengt, in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erhitzt, liefern eine mit langen Nadeln durchsetzte gelbe Flüssigkeit. Letztere besteht aus Phosphoroxychlorid mit etwas PCl_5 , die Krystalle aus H. Müller's Perchlorbenzol. Die Zersetzung findet demnach so statt: $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{Cl}_6 + 2\text{POCl}_3 + \text{Cl}_2$.

Tetrachlorchinon und *Chloracetyl*, bis 180° erhitzt, verwandeln sich in glänzende Krystalle von 245° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, d. h. *Biacetyl-tetrachlorhydrochinon*, welches ebenfalls aus Chloracetyl und Tetrachlorhydrochinon erhalten werden kann (s. unten). Diese Reaction veranschaulicht der Vf. durch folgende Gleichungen:



bisher eine ganz bestimmte Verbindung bezeichnete, von dem Vf. zur Bezeichnung eines Gemenges gebraucht, wie es scheint nur aus dem Grunde, weil dieses Gemenge dem Chloranil ähnlich aussieht und von Einigen für reines Chloranil gehalten worden ist. Erdmann.

Aus dem Trichlorchinon entsteht durch Chloracetyl auch Tetrachlorhydrochinonbiacetyl und diese Umwandlung wird so veranschaulicht:



Chloranil in Alkohol oder Essigsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt giebt nicht, wie Hesse anführt, äthylirtes oder acetylirtes Tetrachlorhydrochinon, sondern nichts als ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon, von denen ersteres vom letztern durch kochendes Wasser sich trennen lässt.

Dass die Hydrochinone als Bioxybenzole $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta\text{H} \\ \Theta\text{H} \end{array} \right\}$ anzusehen seien, dafür sprechen die Verbindungen, in denen die beiden Wasserstoffatome durch Metalle oder organische Radicale ersetzt sind. Solcher Verbindungen hat der Vf. folgende dargestellt:

Kaliumtetrachlorhydrochinon, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta\text{K} \\ \Theta\text{K} \end{array} \right\}$. Löst man Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge, so bleibt bei Luftabschluss die Lösung farblos, sonst wird sie schnell rothbraun und geht in chloranilsaures Kali über, $(2\text{C}_6\text{Cl}_4(\Theta\text{K})_2 + 2\text{H}_2\Theta + 2\Theta = 4\text{HCl} + 2\text{C}_6\text{Cl}_2(\Theta\text{K})_2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \\ \Theta \end{array} \right\}$. Wegen der leichten Veränderlichkeit ist die Verbindung nicht wohl rein zu erhalten, dass sie aber obige Zusammensetzung besitzt, lehrt ihre Umwandlung durch Jodäthyl in

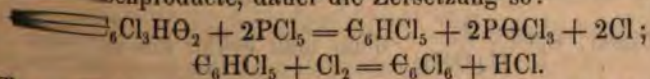
Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$, lange farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Aether löslich, unzersetzt flüchtig. Schmelzpunkt 112° . Diese gegen Kalilauge und Salpetersäure beständige Verbindung wird durch Jodwasserstoffsäure wieder in Tetrachlorhydrochinon zurückgeführt, indem Jodäthyl entsteht.

Tetrachlorhydrochinon, C_6Cl_4 , $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\}$ bildet sich sofort bei dem Zusammentreffen beider Constituenten. Es sind lange farblose sublimirbare Nadeln von 245° Schmelzpunkt, nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, besser in siedendem Alkohol löslich.

Tetrachlorhydrochinon und **Phosphorchlorid** liefern **Perchlorbenzol** und **Phosphoroxychlorid**, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{Cl}_6 + 2\text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$, eine Reaction, welche zeigt, dass in den aromatischen Bioxyverbindungen an die Stelle der Hydroxyle Chlor eingegeführt werden kann.

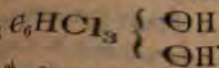
Trichlorchinon, auf obige Art gewonnen, hatte die von Stadel beschriebenen Eigenschaften, nur der Schmelzpunkt war etwas höher $164-166^\circ$.

Es wird durch **Phosphorchlorid** bei 200° in **Perchlorbenzol** verwandelt, **Phosphoroxychlorid** und **Chlorwasserstoff** sind Nebenproducte, daher die Zersetzung so:

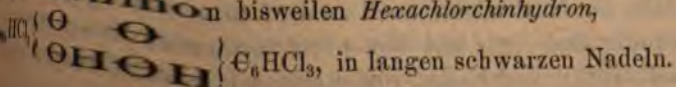


Trichlorchinon und **Kalilauge** liefern nach Stadel er rothe Nadeln, nach dem Vf. chloranilsaures Kali, wie das **Tetrachlorchinon**, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2 + 2\text{KHO} = \text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OK})_2 + \text{HCl} + \text{H}_2$. Dagegen entsteht eine braune amorphe Substanz, wohl ein Reducionsproduct.

Dichlorhydrochinon. Die glänzenden Prismen werden an der Luft schnell trübe, lösen sich unter vorgängigem Schmelzen in Wasser und bilden dann häufig übersättigte Lösungen, die lange an der Luft stehend bräunlich werden. In Aether und Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 134° , auch nach Sublimation und Umkrystallisiren. Es ist durchaus kein Gemenge von gleichen Aequivalenten von **Bi-** und **Tetrachlorhydrochinon**, sondern eine homogene Verbindung.



Ungenügende Salpetersäure oxydirt, giebt es **Dichlorchinon** bisweilen **Hexachlorchinhydron**,



Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydrochinon analog wie die Tetraverbindung (s. oben) und mit Jodkalium erhält man aus der Kaliverbindung

Biäthyl-Trichlorhydrochinon, $\text{C}_6\text{HCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$, lang
68,5° schmelzende Nadeln.

Biäcetyl-Trichlorhydrochinon, $\text{C}_6\text{HCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_3\Theta \end{array} \right.$, en
wie die entsprechende Tetraverbindung und gleicht d
Schmelzpunkt 153°. Unverändert in langen Nadeln
mirbar.

Durch Phosphorchlorid verwandelt sich das Tri
hydrochinon in ein Gemisch von Penta- und Hexa
benzol, durch Wasserstoff im Statu nascendi scheint si
wenig Bichlorhydrochinon zu bilden, sonst bleibt es
ändert.

Die *Chloranilsäure* Erdmann's ist nach dem Vf. B
bioxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta_2 \\ (\Theta\text{H})_2 \end{array} \right.$, denn man erhält aus ihr
Reduction Bichlortetroxybenzol, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\Theta\text{H})_4$, d. h. K
Hydrochloranilsäure.

Durch Einwirkung von Chloräcetyl verwandelt si
in $\text{C}_6\text{Cl}_2(\Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_3\Theta)_4$, d. h. *Bichlorteträcetoxybenzol*, da
Tetraoxysubstitut der aromatischen Reihe.

Chloranilsaures Kali giebt mit Phosphorchlorid
Koch schon fand, Tetrachlorchinon, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta_2 \\ (\Theta\text{K})_2 \end{array} \right.$ + 2P
 $\text{C}_6\text{Cl}_4\Theta_2 + 2\text{P}\Theta\text{Cl}_3 + 2\text{KCl}$, mit mehr als 4PCl₅ Pe
benzol.

Die *Hydrochloranilsäure* (Bichlortetroxybenzol), g
Koch am schnellsten durch Erhitzen der Chloranilsä
concentrirter schwefeliger Säurelösung bei 100°, ferner
Behandlung mit Zinn und Salzsäure, am langsamsten
Reduction mittelst Natriumamalgam in schwach sauer
haltender Flüssigkeit. Sie krystallisirt in langen fa
Nadeln, die feucht sich schnell an der Luft schwärzen, t
beständig sind. Sie löst sich leicht in warmem Wass
kohol, Aether und Essig, röthet schwach Lakmus, gi

Alkalien anfangs farblose, dann rothe Lösung und schliesslich Krystalle von chloranilsaurem Salz.
Das oben erwähnte Bichlortetracetoxybenzol (Tetracetylhydrochloranilsäure) bildet sehr beständige, farblose, in Wasser unlösliche Nadeln, die in siedendem Alkohol sich lösen, bei 235° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Kalte Kalilauge zersetzt es nicht, kochende langsam in essigsaures und chloranilsaures Kali.

Tetrachlortetraoxychinhydron nennt der Vf. eine Verbindung, die häufig bei der Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure auftritt, wenn man nicht lange genug erwärmt hatte. Sie besteht aus feinen schwarzen Nadeln, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} & - & \text{O} \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, die durch schweflige Säure in Hydrochloranilsäure, durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure übergehen. Sie gehören in die Reihe des Chinhydrons (grünen Hydrochinons) $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} & - & \text{O} \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$.

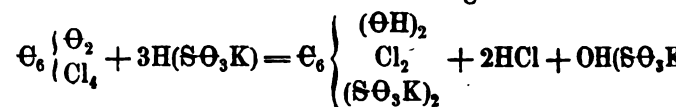
Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.

In Bezug auf die bisweilen auftretende Meinungsverschiedenheit darüber, ob eine Sulfosäure mit organischem Radical sich von der schwefligen oder der Schwefelsäure ableite, sind die vom Tetrachlorechinon entstehenden Sulfosäuren Hesse's lehrreich, weil sie mittelst schwefligsauren Kalis gewonnen wurden. Der Vf. hat auch noch andere Radicale in schwefligsaures Kali eingeführt und spricht die Ansicht über jene Art Säuren aus, dass man, die schweflige Säure als aus $\text{H}(\text{SO}_2 \cdot \text{OH})$ bestehend angenommen, in den von ihr derivirenden Sulfosäuren das an den Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch ein organisches Radical ersetzt finden werde; der Schwefelsäure von analoger Constitution $\text{OH}(\text{SO}_2 \cdot \text{OH})$ de in solchen Fällen das Hydroxyl durch ein organisches Radical vertreten.

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $\text{C}_6 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ \text{Cl}_2 \\ (\text{SO}_3\text{H})_2 \end{smallmatrix} \right\}$. Diese von

Hesse zuerst dargestellte und als Bichlorbisulfosalicylsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{S}_2\text{H}_4\text{O}_7$, betrachtete Säure ist schon von Greiff richtig

mit 1Θ mehr versehen und in die Chinongruppe verwiesen worden. Der Vf. hat sie noch einmal analysirt und nach Greiff übereinstimmende Resultate erhalten. Die Entstehung der Säure veranschaulicht die Gleichung:



Thiochronsäure, $\text{C}_6\left\{\begin{array}{c} \Theta\text{H} \\ \Theta(\text{S}\Theta_3\text{H}) \\ (\text{S}\Theta_3\text{H})_4 \end{array}\right.$, erhielt Hesse durch Einwirkung

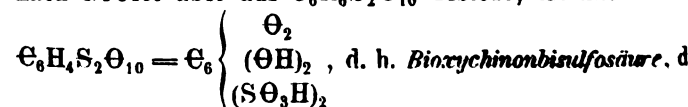
von Chloranil in saures schwefligsaures Kali. Es ist besser, neutrales Salz anzuwenden, um die gleichzeitige Bildung von der vorigen Säure möglichst zu vermeiden. Die aus Wasser umkrystallisirte und mit Alkohol mehrmals ausgekochte thiochronsäure Kali hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{HS}_5\text{K}_5\Theta_{17} + \text{H}_2\Theta$ und das lufttrockne Salz enthält ausserdem noch $3\text{H}_2\Theta$. Es wird gebildet, indem aus dem Tetrachlorchinon sämtliche Chloratome durch $(\text{S}\Theta_3\text{K})$ ersetzt werden und zu dem so entstandenen Pro-

$\text{C}_6\left\{\begin{array}{c} \Theta_2 \\ (\text{S}\Theta_3\text{K})_4 \end{array}\right.$ sich noch 1 Mol. Kalibisulfat addirt. Die obige Formel soll andeuten, dass durch den letzteren Hinzutritt 4 Chinonsauerstoffatome von einander getrennt werden. Andere Salze, ausser einem leichtzersetzlichen Barytsalz, konnte der Vf. zur Feststellung der Formel nicht gewinnen.

Durch Erhitzen mit Wasser bis 140° zerfällt das thiochronsäure Kali in Kalibisulfat und hydrochinonbisulfosaures Kali; eben so beim Kochen mit Salzsäure oder bei Einwirkung von reducirenden Substanzen (wie Zink, Natriumamalgam). S. unten das Weitere.

Durch Einwirkung von Alkalien erhielt Hesse eutrichronsäures Kali und schwefligsaures Kali.

Die *Euthiochronsäure*, welche nach Hesse aus $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ nach Greiff aber aus $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2\Theta_{10}$ besteht, ist nach dem



sie wird durch reducirende Mittel in ein Hydrochinonderivat übergeführt (s. unten Tetraoxybenzolbisulfosäure).

Das *euthiochronsäure Kali* bildet gewöhnlich mikroskopische, bisweilen ziemlich grosse Krystalle, $\text{C}_6\text{K}_4\text{S}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$, die bei 170° noch $1\text{H}_2\text{O}$ zurückhalten.

Das *Barytsalz*, welches lufttrocken $4\text{H}_2\text{O}$ enthält und nach Hesse und Greiff bei 130° nur $1\text{H}_2\text{O}$ verliert, wird bei 170° wasserfrei. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag aus, wird aber beim Stehen krystallinisch.

Das *Silbersalz* verliert bei 100° nichts am Gewicht und hat dann die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{Ag}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$. Es ist schwer von einem Kaligehalt zu befreien.

Tetraoxybenzolbisulfosäure (Hydroeuthiochronsäure), bildet sich bei der Behandlung von euthiochronsäurem Kali mit Zinn und Salzsäure. Die farblose Lösung liefert beim Verdampfen schöne farblose Prismen, $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_4 \\ (\text{SO}_3\text{K})_2 \end{array} \right. + \text{H}_2\text{O}$, des *Kalisalzes*, welche aus der Mutterlauge gewonnen, sofort gelbroth werden. Trocken ist es beständig, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Lösungen werden an der Luft schnell roth und reduciren die Nitrate des Silbers und Quecksilberoxyduls sofort, indem sie wieder in euthiochronsäures Salz übergehen. — Das *Natronsalt*, $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_4 \\ (\text{SO}_3\text{Na})_2 \end{array} \right. + 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus heisser Lösung in Prismen aus und verhält sich wie das vorige.

β -Hydrochinonbisulfosäure, auf oben angegebene Weise aus Thiochronsäure zu erhalten, ist verschieden von der durch Hesse aus Chinasäure und Schwefelsäure gewonnenen, die der Vf. deshalb als *α -Hydrochinonbisulfosäure* zu bezeichnen vorschlägt.

Die *β -Hydrochinonbisulfosäure* erhält man durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen in gut ausgebildeten harten, zerfliesslichen Tafeln, $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{H}_2 \\ (\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} \right.$, leicht in Alkohol, kaum in Aether löslich und mit Eisenchlorid sich blau färbend.

Das *Kalialsalz*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in zenden erkennbaren zolllangen Prismen oder Tafeln ab, im Exsiccator verwittern und sich gänzlich entwässern. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich. In Alkohol unlöslich, fällen sie Baryt- und Kalksalze nicht. Die Salze weiss, reduciren Quecksilberchlorid zu Chlortür, die Salze zu Metall und Quecksilberoxydulnitrat zu Quecksilber. — Das *Kalksalz* ist in Wasser sehr löslich und krystallisiert in Tafeln.

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $\text{C}_6\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{Cl}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}\right.$, erhält man

Zersetzen ihres Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether sich lösen, an feuchter Luft zerfallen und mit Eisenchlorid sich blau färben.

Ihr *Kalialsalz*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{K}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, welches man durch Erhitzen von Trichlorchinon mit neutralem oder saurem Natriumsulfit erhält, schiesst in mikroskopischen Krystallen aus. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure und ihrer Salze.

Mit Kalilauge färbt sich die Lösung des Salzes nach einiger Zeit scheiden sich Nadeln von *monochlorhydrochinonsulfosaurem* Kali aus. Diese bestehen aus $\text{C}_6\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}\right.$

$2\text{H}_2\text{O}$, lösen sich in Wasser leicht mit purpurrother Färbung. In Alkohol nicht. Mit Chlorcalcium giebt diese Lösung ein violettes unlösliches Kalksalz, mit Salzsäure gelbe Krystalle.

eines sauren Kalisalzes, $\text{C}_6\left\{\begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{Cl} \\ (\text{OH})_2 \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}\right.$, welches sich in Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure verwandelt es sich in ein farbloses nicht näher untersuchtes Salz, durch Oxydation in ein

Mittel wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure.

Die Mutterlaugen von dem trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali enthalten noch ein durch Kalilauge abscheidbares gelbes Salz, welches nichts anderes als euthiochronsäures Kali ist. Man kann also nicht nur aus dem Tetra- sondern auch aus dem Trichlorchinon direct zur Euthiochronsäure gelangen.

Die Schlusserörterungen des Vfs. erstrecken sich über die Frage, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die im Chinon durch Θ_2 repräsentirt sind und welches die Lage der Hydroxyle im Hydrochinon sei. Wir verweisen rücksichtlich dessen auf das Original und stellen hier noch übersichtlich die bekannten Abkömmlinge des Chinons nach den Formeln des Vfs. zusammen:

Trichlorchinon, $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}(\Theta_2)$,

Tetrachlorchinon, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\Theta_2)$,

Chloranilsäure (Bichlorbioxychinon), $\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ (\Theta\text{H})_2 \end{array} \right.$,

Chloranilamid (Bichlorbiamidechinon), $\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ (\text{H}_2\text{N})_2 \end{array} \right.$,

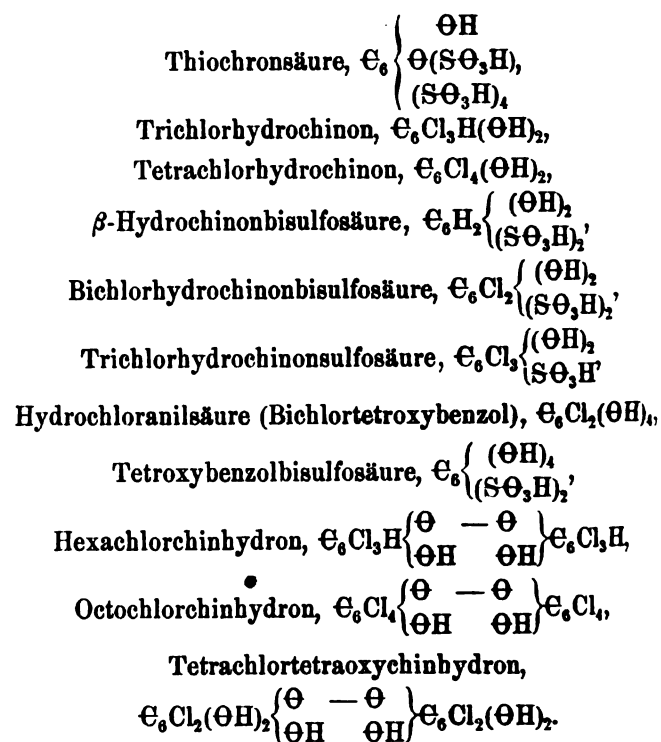
Chloranilaminsäure (Bichloramidoxychinon), $\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ \text{H}_2\text{N}, \\ \Theta\text{H} \end{array} \right.$,

Chloranilphenylamid (Bichlorbiphenylamidechinon),

$\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN})_2 \end{array} \right.$,

Euthiochronsäure (Bioxychinonbisulfosäure), $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ (\Theta\text{H})_2 \\ (\text{S}\Theta_3\text{H})_2 \end{array} \right.$,

Monochlorbioxychinonsulfosäure, $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2) \\ (\Theta\text{H}_2) \\ \text{Cl} \\ \text{S}\Theta_3\text{H} \end{array} \right.$,



VIII.

Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung.

Von

Dr. Julius Löwe.

Zu den verschiedenen aus der procentischen Zusammensetzung der Catechusäure bereits aufgestellten Formeln scheint es wenig wünschenswerth noch eine neue hinzuzufügen, wenn durch diese nicht ein Ausdruck gewonnen wird, welcher sich der mit aller Sorgfalt ausgeführten Analyse am meisten nähert und Beziehungen zur Catechugersäure, dem Brenzcatechin und Catechuretin u. s. w. erkennen lässt. Die erste Grundbedingung zur Erlangung eines genauen R

Erst als die grösste Reinheit der zu analysirenden Substanz ist, so richtete ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Darstellung der Catechusäure und gebe nachstehend die Mittheilung zu deren Gewinnung. Wie bis jetzt üblich, wurde der zerriebene Catechu mit kaltem destillirten Wasser erschöpft und der unlöslich gebliebene Rückstand auf einem Filter von Leinwand gesammelt und scharf ausgepresst; darauf der feste Rückstand in kochendem destillirten Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Leinwand filtrirt und das in einem gut zu verschliessenden Kolben gesammelte heisse Filtrat an einem kühlen dunklen Orte zur Krystallisation hingestellt. Nach mehreren Tagen hatte sich ein bräunlich gefärbter krystallinischer Bodensatz gebildet und die über diesem stehende gelbgefärbte klare Lösung konnte mittelst eines Hebers gut von der Ausscheidung getrennt werden. Das Ungelöste wurde im Kolben mit neuen Mengen destillirten Wassers übergossen und dann im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt; darauf die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und dann mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd im Ueberschusse versetzt. Der Kolben blieb so lange auf dem Wasserbade, bis der durch essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag sich von der gelblich gefärbten Lösung schied, dann erst wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit heissem Wasser abgewaschen. Das wieder in einem Kolben gesammelte hellgelbe Filtrat konnte heiss mit Schwefelwasserstoffgas zur Ausscheidung des Bleis versetzt werden. Nach vollständiger Entfernung des Bleis zersetzt werden. Nach vollständiger bedeckt mit einem Uhrglase, abermals im Wasserbade erhitzt, sowohl zur vollständigen Lösung der Catechusäure, als auch zu dem Zwecke, dass sich das Schwefelblei dichtet und eine schnelle Filtration ermöglicht. Das nach dem Auswaschen des Schwefelbleis in einem Kolben gesammelte Filtrat war farblos oder kaum gelblich und wurde nach luftdichtem Verschluss des Kolbens wieder zur Krystallisation an einen dunklen kühlen Ort gebracht. Nach ungefähr 36 Stunden zeigten sich nach diesem Verfahren perlmutterglänzende weisse Schüppchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Boden

des Gefässes und nach mehreren Tagen war die Krystallisation beendet. Die Catechusäure wurde dann wieder auf einen mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenen Filter von Leinwand gesammelt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, schliesslich ausgepresst und noch zweimal auf dieselbe Art, immer mit Zusatz von einem Tropfen reiner Essigsäure, aus destillirtem Wasser unter Verschluss umkrystallisirt. Der anfängliche Zusatz von Essigsäure zu der mit neutralem essigsauren Bleioxyd zu fällenden Lösung hat den Zweck: die Verbindung der Catechusäure mit Bleioxyd zum grössten Theile zu lösen, was schon in Folge der leichten Löslichkeit der frischgefällten Bleiverbindung durch ein schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser zu erreichen ist, denn eine mit wenig Essigsäure angesäuerte wässrige Lösung der reinen Catechusäure giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd keine Fällung. Mit zunehmender Lösung wirkt die Essigsäure auf die das Catechin begleitenden übrigen Stoffe. Auf mitgetheilte Art gewonnen, giebt die Catechusäure, feucht ausgepresst, eine vollständig weiss gefärbte Masse dar, die unter dem Mikroskope aus conzentrisch gebildeten Nadeln sich zu erkennen giebt und wasserlöslich ist. Unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure zu einer zerreiblichen, erdigen, weissen Substanz austrocknet. In Wasser übergossen, zerfällt dieselbe wieder zu einem krystallinischen weissen Brei, welcher die ganze zugesetzte Flüssigkeit aufsaugt. Gegen Reagentien zeigt die mit verdünnten Mengen kalten Wassers verdünnte und von dem Ungelösten abfiltrirte Lösung folgendes Verhalten:

1) Aetzkali oder Aetznatron löst das in wenig Wasser suspendirte Pulver anfangs völlig farblos auf, nach einiger Zeit bei Luftzutritt färbt sich die alkalische Flüssigkeit gelb und nach längerem Stehen immer satter gelb und endlich nach längerem Stehen die gelbrothe Farbe der Catechusäure an. Bei Neutralisation mit Essigsäure färbt sich die Lösung eine bräunliche bende Ausscheidung.

2) Neutrales Eisenchlorid erzeugt in der klaren Lösung der Catechusäure anfangs eine ebene Farbe, später einen bräunlichen Niederschlag.

3) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt eine indigblaue Lösung, welche letztere sich jedoch in Kürze trübt und nach einiger Zeit einen schwärzlichen Niederschlag ausscheidet.

4) Quecksilberchlorid erzeugt eine milchweisse, lange suspendirt bleibende Fällung, die unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder verschwindet.

5) Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet die farblose Catechusäure-Lösung anfangs nur eine schwach braune bis braunrothe Färbung, später erfolgt hingegen eine bräunliche flockige Ausscheidung.

6) Essigsaures Zinkoxyd bildet selbst nach längerem Stehen keine Fällung.

7) Salpetersaures Silberoxyd giebt anfangs keine sichtbare Reaction, später erfolgt Trübung der Auflösung unter Ausscheidung von metallischem Silber.

8) Saures chromsaures Kali erzeugt in der Auflösung der Catechusäure bald einen rothgelben Niederschlag.

9) Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt anfangs eine weisse flockige, beim Stehen citronengelb werdende Fällung, die sich frisch ausgeschieden leicht in wenig Essigsäure farblos auflöst. Dieser Bleiniederschlag nimmt beim Auswaschen mit luftfreiem Wasser eine lederbraune Farbe an, zeigt sich jedoch an Farbe beständiger, wenn man ihn mit Wasser abwäscht, welches einen schwachen Gehalt von neutralem essigsauren Bleioxyd besitzt.

10) Mit Ferro- und Ferridecyanalium, mit Leimauflösung, Alkaloiden und Brechweinstein entstehen keine Fällungen.

Die unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure längere Zeit getrocknete Catechusäure zeigte bei längerem Erhitzen im Luftbade nicht über 105° C. keine bemerkbare Farbenveränderung, hingegen folgende Gewichtsverluste:

	I.	II.
Genommene Substanz	0,9390	0,7454
Nach dem Trocknen	0,8912	0,7074
Differenz	0,0478	0,0380
p.C.	5,090	5,098

Dieser Wassergehalt ist jedoch kein constanter, bleiben die Proben längere Zeit neben Schwefelsäure stehen, so vermindert sich auch das zwischen 100—105° entweichende Wasser, wie aus nachstehenden Bestimmungen ergibt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen Substanz	0,9860	0,6756	1,2030	1,2030	1,2030
Nach dem Trocknen	0,9616	0,6446	1,1570	1,1570	1,1570
Differenz	0,0244	0,0310	0,0460	0,0460	0,0460
p.C.	2,474	4,590	3,823	3,82	3,82

Als die Probe No. I im Gewichte von 0,8912 Grm. dem Trocknen weitere 3 Stunden im Luftbade bei 105° hitzt wurde, so wog sie darauf bei

$$105^{\circ} = 0,8912 \text{ Grm.}$$

$$120^{\circ} = 0,8912 \text{ „}$$

$$130^{\circ} = 0,8912 \text{ „}$$

also ergab sich beim Erhitzen bis 130° C. kein weiterer Gewichtsverlust.

Diese Probe nach dem Erhitzen auf 130° C. besaß eine schwach rosa Farbe und löste sich in heissem Wasser leicht auf. Ein Gewichtsverlust oder eine Gewichtszunahme in Folge von Oxydation konnte bei diesen Temperaturen an diesen Substanzen nicht ermittelt werden. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass eine schwache gelbliche Färbung der Catechusäure erst bei der Temperatur von 110° C. eintritt, jedoch bei Temperaturen über 110—130° C. wenig zunimmt. Beim Erhitzen der Catechusäure auf 200° C. tritt vollständige Zersetzung ein, die Masse färbt sich dunkelbraun, zeigt Schmelzung, ist beim Erkalten porös, leicht zerreiblich und in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich. In den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern der Chemie ist der Schmelzpunkt der Catechusäure bei 217° C. angegeben (Gmelin 6, 305; (Hardt 3, 998), in anderen bei 127° C. (Handwörterbuch 2. Abth.; Kolbe 3, 2. Abth.), letztere Angabe ist offenbar ein Druckfehler, dessen ich hiermit Erwähnung thue. Der Schmelzpunkt der Catechusäure liegt jedoch auch nicht bei 217° C., da eine Zersetzung der Säure, wie angegeben, schon bei 200° erfolgt, sondern er liegt bei 160° C. Zur Ermittlung

selben bei Lufttemperatur wurde ein Kölbchen mit einer im Centrum ausgeschnittenen Glasplatte bedeckt. In diesen Ausschnitt passte genau ein dünnwandiges Reagensröhrchen, welches bis auf wenige Millimeter fast zum Boden des Kölbchens reichte; das letztere enthielt eine Probe der Catechusäure und ein feines Thermometer, welches mittelst eines Korkes lose in das Reagensröhrchen befestigt war und bis zu dessen Boden reichte. Das Kölbchen wurde nun auf dem Sandbade erhitzt und sowohl das Thermometer wie die zu schmelzende Probe durch mehrere Versuche beobachtet. Der Schmelzpunkt der Catechusäure konnte so bei 160° C. festgestellt werden. Mit diesem Schmelzpunkte ergibt sich auch ein constanter Gewichtsverlust der Catechusäure von etwas über 2 p.C., in Folge von Austritt von Wasser bei dieser Temperatur, wie nachstehende Proben zeigen:

	I.	II.	III.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,0600	0,2282	0,0812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,0584	0,2230	0,0792
Differenz	0,0016	0,0052	0,0020
p.C.	2,666	2,191	2,465
	IV.	V.	VI.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,1340	0,1554	0,2812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,1308	0,1510	0,2730
Differenz	0,0032	0,0044	0,0082
p.C.	2,400	2,831	2,915
Mittel = 2,578.			

Die geschmolzenen Proben besaßen eine gelbbraune Farbe und zerfielen mit Wasser übergossen zu einer weissen Masse, die unter dem Mikroskope krystallinische Structur hatte und zum grössten Theile als unveränderte Catechusäure sich ergab, dabei färbte sich das Wasser stets gelblich und liess in dieser Farbe eine theilweise Zersetzung (Oxydation) erkennen, trotzdem die Schmelzung der Substanz zwischen zwei geschlossenen Uhrgläsern ausgeführt wurde. Die auf $190-210^{\circ}$ C. erhitzten Proben der Catechusäure ergaben einen Gewichtsverlust von 4—5 p.C., jedoch, wie bereits angeführt, unter Zersetzung der Catechusäure, wie nachstehende Resultate zeigen:

	I.	II.	III. bei 190° C.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	1,1560	0,6756	0,6446
Erhitzt auf 210° C.	1,0960	0,6446	0,6166
Differenz	0,0600	0,0310	0,0280
p.C.	5,190	4,59	4,34

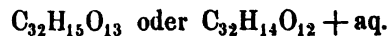
Zur Feststellung der Zusammensetzung der Catechusäure wurden Proben derselben, bei 100° C. längere Zeit getrocknet, im Platinschiffchen mit reinem Sauerstoffgas neben Kupferoxyd verbrannt. Das Sauerstoffgas war durch Kalilauge gewaschen und durch ein System von Röhren gefüllt mit Stückchen von festem Aetzkali, Natronkalk, mit Schwefelsäure befeuchtem Bimstein, Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet. Herr Moritz Blumenthal hat diese Analysen I bis III in meinem Laboratorium mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt, zur Controle habe ich selber die Analyse No. IV noch unternommen. Die zur Analyse I und II verwendeten Mengen stammten von einer früheren, die von III und IV von einer späteren Darstellung der Catechusäure.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2707	0,3089	0,4161	0,2630
Gefunden Kohlensäure	0,6120	0,6986	0,9424	0,5946
C	0,166909	0,19052	0,2570	0,16217
p.C.	61,658	61,676	61,766	61,662
Gefunden Wasser	0,1191	0,1343	0,1836	0,1162
H	0,013232	0,01492	0,02051	0,01291
p.C.	4,888	4,830	4,929	4,908

Nimmt man aus diesen vier übereinstimmenden Resultaten das Mittel, so erhält man in 100 Th.:

C	61,690
H	4,888
O	33,422
	<hr/> 100,000

Für diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten die Formel



wie die nachstehende Berechnung zeigt:

	In 100 Th.	Mittel gef.
C ₃₂ 192	61,736	61,690
H ₁₅ 15	4,823	4,888
O ₁₃ 104	33,441	33,422
	<hr/> 311	<hr/> 100,000
		100,000

Die Schmelzversuche der Catechusäure bei 160° C. ergaben im Mittel einen Verlust an Wasser = 2,578 p.C. Giebt man nun der bei 100° C. getrockneten Säure die Formel = $C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$, so entspricht dieser Formel ein Wassergehalt von 2,893 p.C. wie folgt:

			Gef.
C ₃₂	192	61,737	—
H ₁₄	14	4,502	—
O ₁₂	96	30,868	—
aq.	9	2,893	2,578
	<hr/> 311	<hr/> 100,000	

Die Catechusäure verändert sich im trockenen Zustande an der Luft wenig, ihre Lösungen hingegen färben sich, besonders am Lichte, leicht gelb und geben dann, wie dieses von anderer Seite bereits beobachtet wurde (Neubauer) mit Leimauflösung eine Fällung. Mit Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) bei Luftzutritt oder Abschluss gekocht, trüben sich ihre Lösungen in Kürze und scheiden ohne Zuckerbildung in reicher Menge ein zimmtfarbenes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver ab, das Catechuretin, welches unter dem Mikroskope aus lichtgelben Kugeln besteht. Zur Darstellung desselben wurde Catechin in einem Kolben mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser übergossen und nach luftdichtem Verschluss des Kolbens mittelst eines Kautschuckstopfen, durch welchen zwei knieförmige Röhren eingelassen waren, von denen die eine mit einem Kohlensäure-Apparate, die zweite unter Wasserverschluss stand, so lange ein Strom reiner Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft aus dem Kolben verdrängt sein musste. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens bis nahe zum Sieden erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb, trübte sich in Kürze und schied mehr und mehr in reichlicher Menge ein zimmtfarbenes Pulver von unreinem Catechuretin ab. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und längere Zeit mit heissem Wasser, zuletzt mit grösseren Mengen von heissem Weingeist abgewaschen, bis der letztere farblos ablief. Erst neben Schwefelsäure, dann bei 100° C. getrocknet, zeigte das Catechuretin folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,2550	0,2364	0,2576
Gefunden CO_2	0,6012	0,5602	0,6122
C	0,16396	0,15278	0,16696
p.C.	64,298	64,627	64,552
Gefunden Wasser	0,1082	0,0978	0,1074
H	0,012022	0,010866	0,01193
p.C.	4,715	4,600	4,631

Mittel

C 64,517

H 4,609

O 30,874

100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$

		Gef.
C_{28}	168	64,615
H_{12}	12	4,616
O_{10}	80	30,769
	260	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechusäure = $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$
mit derjenigen des Catechuretins = $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$
 C_4H_2

so ergibt sich, dass das Catechuretin nicht allein durch Austritt von Wasser aus der Catechusäure entsteht, wie angenommen wurde. Das Catechuretin scheint ebenfalls das einzige Product zu sein, welches sich beim Kochen der Säuren aus der Catechusäure bildet, wenigstens nicht noch Catechugerbssäure auf, denn die von dem Catechu abfiltrirten Lösungen geben mit Leimauflösung deutliche Reactionen, so wie weitere Producte, jedoch ohne Zucker. Es scheint die Catechusäure den Ausgangspunkt zu bilden einer Reihe von Körpern, welche alle Zersetzung von ihr sind, entstanden durch Austritt von Kohlenstoff und Wasser, in ähnlicher Art also wie die Bildung von Catechuretins. Der Catechu enthält somit ausser dem Catechu die Catechusäure in reicher Menge diese Zersetzungsproducte und hoffe ich in einer später zu veröffentlichen Arbeit über Catechu diese Andeutungen ausführlicher belegen zu können. — Das trockene Catechuretin ist an der Luft zerfällt und erleidet selbst bei längerem Trocknen

keine merkliche Veränderung. Aetzkali oder Natron verlieren es in der Kälte in ein rothbraunes oder violettbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich nicht in kaltem alkalischen Wasser und nicht in Alkohol auflöst und unter dem Mikroskope aus aneinander gelagerten granatrothen gelchen gebildet erscheint. Durch Zusatz von Essigsäure ändert sich die rothbraune Farbe und geht mehr in die ursprüngliche über.

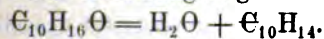
Schliesslich muss ich die Angaben Neubauer's bestätigen, dass die verschiedenen Sorten Catechu des Handels die gleiche Catechusäure enthalten und dass eine Verschiedenheit nur in der Quantität der anwesenden Säure stattfindet, die wieder abhängig ist von der Methode der Extraction, ob weiches oder mehr hartes Wasser ursprünglich zu seiner Darstellung verwendet wurde.

IX.

Zersetzung des Camphers durch Chlorzink.

Bei der Unsicherheit, welche die Zusammensetzung der Destillationsproducte des Camphers mittelst schmelzenden Chlorzinks noch umgiebt, hielten es R. Fittig, A. Köbrich und T. Zilke für gerathen, eine neue Untersuchung darüber anzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 129).

Die Annahme Gerhardt's und Cahour's: der aus dem Campher mittelst Chlorzinks gewonnene Kohlenwasserstoff Cymol, welche auf nicht ganz zweifelsfreien Grundlagen ist, involvirt für die Zersetzung folgende Gleichung:



Diese ist aber durchaus nicht richtig und passt nur für einen ganz kleinen Antheil des Camphers. Vielmehr ist die Zersetzung sehr complicirt und liefert wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe, die zusammen in weit grösserer Menge auftreten als das Cymol. Ausserdem entstehen aber möglicher Weise noch mehrere andere Kohlenwasserstoffe, die in einem nicht zu entwirrenden Destillationsantheil enthalten sind.

Wie auch die Vff. verfahren mochten, ob sie in schmelzende Chlorzink viel oder wenig Campher, langsam oder schnell hinter einander eintrugen, ob sie bei hoher oder mässiger Temperatur operirten, immer erhielten sie eine Menge zahlreicher Verbindungen und als solches wies auch das käufliche *Cymol e camph. parat.* aus, was sie von Marquardt in Bonn und Trommsdorff in Erfurt bezogen.

Das flüssige Destillat, anfangs farblos, ging später dunkel gefärbt über und blieb klar, obwohl es noch viel unzersetzten Campher gelöst enthielt. Um letzteren zu zerstören, wurde die Destillation über Chlorzink mehrmals wiederholt, doch nicht mit vollem Erfolg.

Das Destillat, der fractionirten Destillation unterworfen, gab Producte von unter 100° bis über 200°, von denen einige in solcher Menge resultirten, dass sie untersucht werden konnten.

1) Das *Destillat zwischen 50—100°*, überhaupt nur in einem kleinen Betrag, schien Aceton zu enthalten und gab bei 80° fractionirt ein Oel, in welchem die Anwesenheit von Campher nicht sicher festzustellen war.

2) Das *Destillat zwischen 108—112°*, ziemlich beträchtlich an Menge, war anfangs farblos, wurde aber stets nach einiger Zeit gelb. Es bestand wesentlich aus *Tohuol*, C_7H_8 , welches durch Rectification über Natrium von dem Siedepunkt 108° bis 112° gewonnen wurde. So bereitet blieb es weiss und lieferte mit Schwefelsäure und Kalibichromat reine Benzoesäure.

3) Das *Destillat zwischen 138—143°*, noch reichlicher als das vorige, gab eine grosse Menge reines *Xylol*, C_8H_{10} , Siedepunkt 138—140°. Die Identität desselben mit dem Steinkohlentheers wurde durch Darstellung des krystallinen Trinitroxylols von 177° Schmelzpunkt und der Terephthaloesäure $C_8H_6O_4$, festgestellt, welche letztere sich als das endgültige Oxydationsproduct durch Schwefelsäure und Kalibichromat auswies.

In dieser Fraction war kein Aethylbenzol enthalten, hätte die Terephthalsäure mit Benzoesäure vermischt werden müssen.

Um die **höher** siedenden Antheile vom beigemengten Campher zu **befreien**, benutzten die Vff. die Eigenschaft des Natriums, sich **mit Campher** zu einer beständigen Verbindung zu vereinigen, **destillirten** nun bis gegen 200° und fractionirten das **Destillat** in verschiedene Theile, ohne auch hierbei Verbindungen von **ganz** constantem Siedepunkt gewinnen zu können. Durch **eine** grosse Anzahl von wiederholten Fractionirungen liessen sich noch folgende drei Verbindungen abcheiden.

4) Das *Destillat zwischen* $164-167^{\circ}$ lieferte mit überschüssigem Brom eine fast feste Verbindung, welche abgepresst und aus **Alkohol** krystallisirt in langen Nadeln von $224-225^{\circ}$ Schmelzpunkt anschoss und die Zusammensetzung des *Tribromcumols*, $C_9H_9Br_3$, besass. Dass dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers, zeigt sich theils dadurch, dass letzteres, rein dargestellt, mit Brom eine der obigen Verbindung gleichende lieferte, theils dadurch, dass aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure dieselbe Nitroverbindung entstand, nämlich *Trinitropseudocumol*, feine, in Alkohol sehr schwerlösliche Nadeln von 230° Schmelzpunkt. Dagegen konnte man aus dem Cumol des Camphers das charakteristische Monobrompseudocumol nicht gewinnen, augenscheinlich weil die verunreinigenden Nebenproducte die Krystallisation desselben verhinderten.

5) Das *Destillat zwischen* 173 und 176° , wovon der grösste Theil zwischen 174 und 175° abgezogen wurde, enthielt noch Pseudocumol und hatte ziemlich genau die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$. Er lieferte mit Brom ein wenig Tribrompseudocumol und sonst nur flüssige Bromverbindungen. Die Angaben Riche und Bérard's, dass das Cumol aus Campher eine krystallisirende Dibromverbindung gebe, bezieht sich daher offenbar auf unreines Material.

Durch Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit Salpeter-Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, erhielt man eine halbfüssige Masse, die in Alkohol gelöst zuerst wenige Krystalle von Trinitropseudocumol, dann ein feines Krystallpulver und zuletzt Oeltropfen

lieferte. Durch wiederholtes Krystallisiren liess sich aus dem Mittelproduct *Trinitrocymol*, $C_{10}H_{11}N_3O_6$, in farblosen glänzenden Blättchen gewinnen, die in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem leicht sich lösten und bei 119° schmolzen.

Die Oeltropfen, welche später erstarrten, konnten in Nadeln von $69-69,5^\circ$ Schmelzpunkt umkrystallisirt werden und schienen aus Di- und Trinitrocymol zu bestehen.

Mittelst rauchender Schwefelsäure ging das Kohlenwasserstoffgemisch in zwei Säuren über, deren Barytsalze gleich löslich waren. Das schwerer lösliche Salz zersetzte sich bei 180° . Das leichter lösliche schied sich in schönen rhombischen Blättchen ab und hatte die Zusammensetzung der schwefelsauren Baryts, $Ba(C_{10}H_{11}SO_3)_2 + 3H_2O$ oder + die Zahl $3H_2O$ stimmt mit Sieveking's Analysen des aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Säure.

Durch Schwefelsäure und Kalibichromat oxydirt, ging das Kohlenwasserstoffgemisch leicht und gab mit Wasserdämpfen entweichende Essigsäure und in der Retorte bleibende unlösliche Terephtalsäure.

Auch durch Salpetersäure trat leichte Oxydation ein; man erhielt eine nicht völlig zu reinigende Säure, deren Zusammensetzung am nächsten mit der der Toluylsäure übereinstimmt, mentraf, die aber wahrscheinlich durch Xylylsäure verunreinigt war.

Um die Identität des Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{14}$, als Campher mit dem Cymol des Römisch-Kümmelöls zu stellen, hat Dr. Meusel die Derivate des letzteren untersucht. Er erhielt aus dem bei $178-179^\circ$ siedenden Cymol mittelst Brom nur dickflüssige Verbindungen, mittelst Schwefel-Salpetersäure Trinitrocymol von 118° Schmelzpunkt, Dinitrocymol und Dinitrotoluylsäure, mittelst rauchender Schwefelsäure die Verbindung Sieveking's und mittelst Salpetersäure Toluylsäure, identisch mit der aus Xylol erhaltenen, von 177° Schmelzpunkt (Cannizzaro's Angabe bis 79° ist wohl ein Druckfehler). Daraus leuchtet die Identität beider Kohlenwasserstoffe ein.

6) Das Destillat von $185-188^\circ$ gab bei wiederholter Fractionation einen Kohlenwasserstoff von 188° Siedepunkt, $0,88$

Gew. bei 100° und der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$, den die Vff. *Lauiol* nennen. Es ist am besten gekennzeichnet durch seine Bromverbindung, $C_{11}H_{13}Br_3$, die aus Alkohol in prächtigen langen farblosen Nadeln anschießt, bei 125° schmilzt, in kaltem Weingeist wenig löslich ist und an kochende alkoholische Kalilauge kein Brom abtritt.

Schwefel-Salpetersäure verwandelt das *Lauiol* in eine bei 84° schmelzende Nitroverbindung, wahrscheinlich Trinitrolauiol.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht *Lauiol* in eine Säure über, die nach Abdestilliren mit den Wasserdämpfen und auf verschiedene Art gereinigt dieselbe Zusammensetzung wie Xylylsäure hat, $C_9H_{10}O_2$ und von den Vff. einstweilen *Lauroxylylsäure* genannt wird. Sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus Wasser als unendlich krystallinisches Pulver, aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten in harten Warzen aus. Schmelzpunkt 155° .

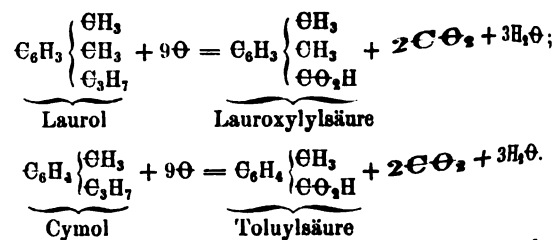
Ihr Barytsalz, $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen leicht löslichen farblosen Nadeln.

Das Kalksalz, $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, giebt prächtige Gruppen langer glänzender Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen.

Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_2$, fällt als weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag, der dann in kleinen Warzen anschießt.

Durch Kalibichromat und Schwefelsäure wird die *Lauroxylylsäure* weiter oxydirt und giebt dabei viel Essigsäure.

Aus den Beziehungen der Oxydationsproducte zu der Constitution der Benzol-Kohlenwasserstoffe ergibt sich für das *Lauiol* der Schluss, dass es ein Benzol sei, in welchem 3H durch Alkoholradicale ersetzt sind. Methyl-Diäthyl-Benzol kann es nicht sein, sonst müsste es Aethyltoluolsäure liefern. Es ist daher jedenfalls Dimethyl-Propyl-Benzol oder Cymol, in welchem noch 1 H durch Methyl ersetzt ist. Die durch Oxydation stattfindende Umwandlung veranschaulicht sich dann so und ist analog der des Cymols



Ein Theil des austretenden Kohlenstoffs wird indess vollständig, sondern nur zu Oxalsäure oxydirt.

Wie man sich die beschriebene Zersetzung des Campher in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe vorzustellen kann, ist den Vff. unverständlich. Nur das behaupten sie, dass wie der Amylalkohol die in Würtz's Versuchen mit Campher auftretenden mannigfaltigen Kohlenwasserstoffe lie ohne verunreinigt zu sein, so auch der Campher diese reichen Kohlenwasserstoffe als reiner Campher gegeben

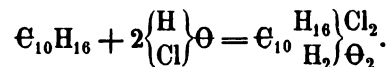
X.

Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinsäure und Camphor.

Die Zusammensetzung des Terpentinsäure und des ihm nahe stehenden Camphors, deren innigste Beziehungen Reihe der aromatischen Körper längst feststehen, lässt beiden Körper als Mittelglieder zwischen der fetten und aromatischen Gruppe erscheinen. Denn legt man zum Terpentinsäure 4H zu, so erhält man Diamylen (ein Derivat der aromatischen Körper), zieht man 2H ab, so ergibt sich Cymol (aromatischer Körper) und addirt man zu ihm 4H₂Θ, so hat man die Caprinsäure, wie aus Acetylen durch + (H₄Θ₂) Säure wird.

Ob diesen formularen Beziehungen eine wirkliche Entsprechung, hat C. G. Wheeler experimentell zu erforschen gesucht und zwar, indem er denselben Weg wie Carius unterchloriger Säurelösung einschlug (Sill. Amer. Jour. No. 133, p. 48).

Terpentinöl und unterchlorige Säure in verdünnter wässriger Lösung wirken sehr schnell auf einander ein, indem ein gelbes dickes Oel auf dem Boden sich absetzt. In der wässrigen Lösung befindet sich neben Quecksilberchlorid das bemerkenswertheste Product, welches durch Eindampfen verloren geht und desshalb durch Sättigen mit Kochsalz und Ausziehen mit Aether in letzteren übergeführt werden muss. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit wässriger Salmiaklösung vom Chlorquecksilber und trocknet sie dann mit Chlorcalcium, worauf sie abgehoben und destillirt wird. Schliesslich hinterbleibt dann eine farblose durchsichtige klebrige Substanz, schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, völlig neutral, nicht unzersetzt flüchtig und von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$. Sie ist also das directe Additionsproduct der beiden auf einander wirkenden Substanzen nach der Formel



Der Vf. betrachtet es als das *Dichlorhydrin* des bisher noch unbekannten 4atomigen *Terpen-Alkohols* und es besitzt die strengste Analogie mit Neuhoff's Dichlorhydrin des Naphten-Alkohols. Der Zusammensetzung nach könnte man jenes Product auch für Bichlorcaprinsäure halten, aber dagegen sprechen die chemischen Reactionen, namentlich die Zersetzbarkeit der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat.

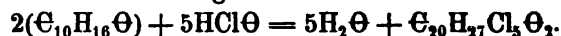
Den zu jenem Dichlorhydrin gehörigen Alkohol auf die jetzt gewöhnlichen Weisen aus ihm zu erhalten, gelang durchaus nicht. Dagegen gewann der Vf. mittelst Natrium einen Abkömmling, der unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, die Eigenschaften einer Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besass. Nach den unkrystallisirbaren Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen hat die Basicität nicht festgestellt werden können und die Säure selbst, welche der Vf. *Hydrophoronyl-* oder *Oxycamphinsäure* zu nennen vorschlägt, ist ebenfalls nicht im krystallisirten Zustande, sondern als braunes Oel analysirt. Augenscheinlich ist diese Säure das Product einer complicirten Zersetzung, die man noch nicht durchschauen kann.

Während diess Dichlorhydrin nur einen sehr geringen Theil der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl ausmacht, ist das oben erwähnte gelbe Oel ein Gemisch von einfach- und dreifach-gechlortem Terpentinöl, zwischen denen keine einfache Scheidung thunlich ist.

Wenn Terpentinöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird, so bildet sich ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2O_4$, worüber der Vf. später mehr mittheilen wird.

Camphor und unterchlorige Säure in verdünnter Lösung wirken nur langsam auf einander. Die Folge der Reaction ist ein weisser krystallinischer mit einem Oel behafteter Körper, welches letztere mechanisch entfernt werden kann.

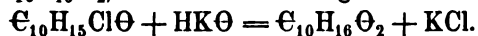
Die krystallinische Substanz besteht aus $C_{20}H_{27}Cl_5O_2$ und kann so entstanden gedacht werden



Wird Campher mit concentrirter unterchloriger Säure behandelt, so verwandelt es sich sofort unter Erwärmung in eine dicke Flüssigkeit und nach einiger Zeit in eine harte Krystallmasse, das Hauptproduct der Einwirkung. Nebenher wird aber auch noch ein wenig andere Substanz gebildet, die in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Ausfällen mittelst Wassers kann man die krystallinische Masse reinigen und aus Alkohol umkrystallisirt besitzt sie die Zusammensetzung des *einfach gechlorten Camphors*, $C_{10}H_{15}ClO$. Sie ist ein weisses krystallinisches in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Pulver, welches aus verdünntem Weingeist in kleinen undeutlichen Nadeln anschießt. Schmelzpunkt $95^{\circ} C$. Bei 200° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Salzsäure und eines angenehm riechenden Sublimats. Geruch und Geschmack wie der des gewöhnlichen Camphors. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, von Salpetersäure wird sie nur schwer angegriffen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerfällt der gechlorte Campher in *Oxycamphor* und eine neue organische Säure, die aus der wässrigen Lösung mittelst Aether ausgezogen werden kann und vom Vf. *Phoronylsäure* genannt wird.

Der *Oxycamphor* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 137° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unverändert sublimirbar und in Geruch wie Geschmack dem gewöhnlichen Camphor ähnlich. Er besteht aus $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, entsteht also in folgender Weise:



Er hat dieselbe Zusammensetzung wie Berthelot's Camphinsäure, ist aber nur isomer mit dieser, nicht identisch.

Die *Phoronylsäure* ist ein Syrup, unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, riecht schwach wie Cumarin und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, ist also mit der Camphorsäure isomer. Ihre Alkalisalze sind unkrySTALLISIRBAR und sehr leicht löslich; das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen sein Ammoniak; die Salze der schweren Metalle, von denen das Bleisalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{PbO}_3$, analysirt wurde, sind unlöslich. Mit Kalk erhitzt liefert sie Phoron.

XL

Einige Benzol- und Toluol-Abkömmlinge.

Als Ergänzung früherer Mittheilungen über diese Verbindungen (dies. Journ. 104, 100) theilt R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 317) folgende Versuchsergebnisse mit.

Benzolschweflige Säure. 1) Verhalten gegen Wasser. Wenn dieselbe mit Wasser bis auf 130° erhitzt wird, so erhält man eine Lösung von Sulfobenzolsäure und eine Krystallmasse, welche der Vf. *Oxyphenylbisulfür* nennt. Dieses ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und scheidet sich aus letzterem bei freiwilliger Verdunstung in langen vierseitigen Nadeln mit 36° Schmelzpunkt aus. Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$.

Erhitzt man die Mischung von Wasser und benzolschwefliger Säure stärker als 130° , so erhält man nebenbei etwas Benzol und schweflige Säure. Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure bleiben selbst bei 160° unverändert.

Oxyphenylbisulfür wird durch Zink und Säure in Phenyl-

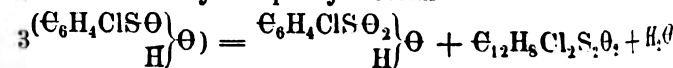
sulfhydrat übergeführt, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H} = 2 \frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{H}}\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Brom wird es zu *Monobromoxyphenylbisulfür*, ein dickes gelbliches Liquidum, nicht in Wasser, leicht in Benzol und Aether löslich, von eigenthümlichem Geruch, welches in wässerigem Ammoniak sich ziemlich vollständig löst. Der ungelöste Theil bestand aus Phenylbisulfür, der gelöste aus Bromammonium und Sulfobenzolamid. Diese Art der Zersetzung ist nicht einfach erklärbar und der Vf. lässt es unentschieden, ob bei der Einwirkung des Ammoniaks aus das Bromsubstitut nicht erst das Amid der benzolschweflige Säure und daraus durch Sauerstoff das der Benzolschwefelsäure entstehe. — Wenn Monobromoxybenzylbisulfür analog behandelt wird, und man verhindert Zutritt von Sauerstoff möglichst, so bildet sich Sulfotoluolamid und eine Substanz, die durch Salzsäure abgeschieden aus Wasser in kleinen Blättchen krystallisirt von $130 - 132^\circ$ Schmelzpunkt; auch ein wenig Metabenzylbisulfür entsteht nebenher.

2) Verhalten gegen Kalihydrat. Erhitzt man benzolschweflige Säure mit Kalihydrat bis gegen 300° , so destillirt Benzol über und schwefligsaures Natron bleibt im Rückstand.

3) Verhalten gegen Chlor. Die mit Wasser übergossene benzolschweflige Säure verwandelt sich durch Chlor in Sulfobenzolchlorür, $\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\Theta}{\text{H}} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\Theta_2}{\text{Cl}}$, welches mit dem aus sulfobenzolsaurem Salz und PCl_5 bereiteten identisch ist.

Sulfobenzolchlorür krystallisirt bei wenig Graden über 0° in grossen rhombischen Krystallen, die in mittlerer Temperatur schmelzen.

Das Sulfobenzolchlorür oder chlorbenzolschweflige Säure spaltet sich mit Wasser bei $130 - 140^\circ$ in Chlorbenzolschwefelsäure und Oxychlorphenylbisulfür



Das gereinigte Oxychlorphenylbisulfür bildet aus *Alkohol* kleine glänzende gelbliche rhombische Prismen, die in Wasser und Alkalien nicht, in Aether, Benzol und heissem Weingeist

leicht sich lösen, mit rauchender Schwefelsäure eine indigblaue, durch Wasser zu entfärbende Flüssigkeit und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat geben.

Sulfochlorbenzobromür, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{ClS}\Theta_2 \\ \text{Br} \end{matrix} \right\}$, bildet sich, wenn chlorbenzolschweflige Säure unter Wasser mit Brom behandelt wird. Es scheidet sich aus Aether ölförmig ab, erstarrt aber nach und nach krystallinisch. Schmelzpunkt 52—53°. Durch Kalilauge wird es sogleich in Bromkalium und sulfochlorbenzolsaures Kali zerlegt.

Sulfochlorbenzolsäure giebt nach mehreren Versuchen kein Anhydrid, auch durch Schmelzen mit Kalihydrat kein Monochlorphenol.

Unter den Eigenschaften der sulfochlorbenzolsauren Salze, welche der Vf. früher mit Brunner und fast gleichzeitig Glutz (Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 100 u. 181) veröffentlichte, finden sich Abweichungen, deren Ursache der Vf. zu ergründen sich vornahm. Die verschiedene Gewinnungsweise der Sulfochlorbenzolsäure, welche Glutz aus Phenol mit PCl_5 u. s. w., der Vf. mit Brunner aus Sulfobenzid mit PCl_5 darstellten, war nicht der Grund der Verschiedenheit, sondern er lag in anderen Umständen.

Glutz's Natronsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNaS}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$, war aus Wasser krystallisirt,

Otto's Natronsalz, $3(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNaS}\Theta_3) + 2\text{H}_2\Theta$, war aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Als der Vf. aus Wasser krystallisirte, erhielt er ebenfalls das Salz mit $\text{H}_2\Theta$.

Glutz's Barytsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{BaS}_2\Theta_6 + 2\text{H}_2\Theta$, war zwischen Fliesspapier,

Otto's Barytsalz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{BaS}_2\Theta_6 + \text{H}_2\Theta$, war an der Luft getrocknet.

Dabei aber findet Verwitterung statt. Ein ähnlicher Grund liegt für die Differenz in den Bleisalzen und den Kupfersalzen vor. Ueber Schwefelsäure verlieren beide einen Antheil Wasser und daher sind die Formeln Glutz's die der unveränderten Salze.

Chlorbenzol aus Phenol mittelst 1 Mol. PCl_5 darzustellen,

wie Glutz es that, gewährt nur sehr geringe Ausbeute, in der Retorte bleibt phosphorsaurer Phenyläther in Menge. Es kommt wohl daher, dass das meiste des zu bildenden Phenoxychlorids sich mit unzersetztem Phenol in Salzsäure phosphorsaurem Phenyläther umsetzt.

Phenylbisulfür vereinigt sich, wie G. Wheeler angibt, in der That mit Brom zu C_6H_5SBr , unlöslich in Wasser, löslich in Aether, daraus anfangs ölförmig sich abscheidend und allmählich zu glänzenden Blättchen erstarrend.

XII.

Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge.

Mehrere der vom Toluol abstammenden oder zu ihm in naher Beziehung stehenden Verbindungen können nach L. Priacht und Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 1843) als Abkömmlinge eines Alkohols angesehen werden, der schon unter verschiedenen Namen von mehreren Chemikern dargestellt, aber mit anderen Augen angesehen worden ist. Es sind schon mehrere Verbindungen bekannt, die als der Alkohol, das Sulfuret, das Chlorid dieses Alkohols gelten können.

Das Radical dieses Alkohols, welches die Vf. auch als Ausgangspunkt ihrer experimentellen Untersuchungen annehmen, ist das *Toluylen*, $C_{14}H_{12}$, jener von Laurent 1843 entdeckte und Stilben genannte Kohlenwasserstoff, der auf verschiedene, aber stets kostspielige oder umständliche Weise gewonnen werden kann. Die Vf. bereiteten ihn nach M. Berthier's Angaben aus dem Benzylsulfür oder -bisulfür, wofür man die reichste Ausbeute (etwa 10 p.C. vom angewandten Toluol) erhält.

Es wurde nahezu siedendes Toluol mit raschem trocknem Chlorstrom behandelt, das Destillat fractionirt und das zwischen 175 — 200° Uebergehende mittelst weingeistiger Schwefelkaliumlösung in Sulfüre verwandelt, welche nach Abdestillation des Weingeists durch Wasser ausgefällt wurden. Die erstarrte Masse destillirte man über freiem Feuer in nicht

größerer Hitze und verarbeitete das übergegangene Destillat (aus Toluol, Benzylsulfhydrat, Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal bestehend) durch Filtriren, Abpressen, nochmalige Destillation des Festen und endliche Krystallisation des letzten Destillats aus Weingeist. So erhielt man das Toluylen rein von den Eigenschaften, wie sie Märker (dies. Journ. 98, 108) beschreibt.

Durch Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Toluylen in Dibenzyl über, $C_{14}H_{14}$. Ebenso das Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, und wenn dieses mit Weingeist und Natriumamalgam digerirt wird, fällt Wasser aus der Lösung Toluylen nebst Dibenzyl.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet Toluylen eine braune Lösung, die mit Baryt neutralisirt, ein durch Alkohol fällbares amorphes gelbliches Barytsalz liefert, $C_{14}H_{14}BaS_2O_8$. Daraus abgeschiedene Säure ist ebenfalls unkrystallinisch und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$. In Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Toluylen verbindet sich direct mit Brom, aber wird auch theilweis dadurch substituierend zersetzt, indem $C_{14}H_{11}Br$ entsteht. Das Additionsproduct bildet weisse seidenförmige Nadeln, sehr wenig in kochendem absoluten Alkohol, besser in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol löslich. Schmelzpunkt $230-235^\circ$. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und $C_{14}H_{11}Br$. Letztere Verbindung erhält man auch aus ihm durch Behandlung mit Kalitinctur bei $120-130^\circ$: $C_{14}H_{12}Br_2 + KHO = C_{14}H_{11}Br + KBr + H_2O$; ein Theil aber wird gänzlich entbromt nach der Gleichung: $C_{14}H_{11}Br + KHO = C_{14}H_{10} + KBr + H_2O$, und unter Umständen kann man alles Brom entfernen.

Durch weingeistiges Ammoniak wird bei 150° das Bromtoluylen in Bromammonium, Toluylen und wahrscheinlich Sulfhydrat zerlegt.

Mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt, liefert das Bromtoluylen ein gelbliches Oel und Toluylen. Ersteres setzt nach mehreren Wochen vierseitige Prismen von 95° Schmelzpunkt

und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ ab. Ob diese mit identisch, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Wird Bromtoluylen mit trockenem Silberoxyd und auf 140° erhitzt, so erhält man Toluylen und ein Oel von Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_3$, welches trotzdem die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ halten, welches bei der Zersetzung mit Wasser hervorging.

Mit Weingeist auf 150° erwärmt, zersetzt sich das Bromtoluylen in Toluylen und ein Oel, welches ebenfalls die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ zu sein schien, was bei der Zersetzung mit Wasser und Silberoxyd resultirte.

Einfach gebromtes Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, dessen Bildung oben angeführt ist, stellt eine hellgelbe ölige Flüssigkeit dar, welche in Weingeist und Aether löslich, bei der Destillation sich zersetzt.

Dreifach gebromtes Toluylen oder gebromtes Bromtoluylen, $C_{14}H_{11}Br_3$, entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn deren ätherische Lösung mit Brom vermischt. Es scheidet sich aus Weingeist in weissen oder gelblichen Nadeln aus, die bei 100° Schmelzpunkt ab. Der Destillation unterworfen, zerfällt sie in Brom, Bromwasserstoff, Bromtolan und *Tolan*. Mehreren Namen bezeichnen die Vf. den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, welcher auch und zwar am reichlichsten durch anhaltendes Erhitzen des Bromtoluylen mit weingeistiger Kalilauge Kali entsteht (s. oben).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, bildet grosse farblose durchsichtige Nadeln, wenn es aus Aether, lange Säulen, wenn es aus Weingeist langsam, und Blättchen, wenn es aus Weingeist krystallisirt wird. In Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Weingeist weniger löslich. Schmelzpunkt 60° . Unverändert destillirbar.

Bromtolan, $C_{14}H_{10}O_2$, fällt sogleich nieder, wenn ätherische Tolanolösung mit Brom versetzt wird. Aus heissem Weingeist schießt es in weissen Nadeln oder perlglänzenden Schuppen an. Schmelzpunkt $200-205^\circ$. Nicht unzersetzt flüchtig.

Essigsaures Toluylen, $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$. Durch Erhitzen von 2 Aeq. Silberacetat mit 1 Aeq. Bromtoluylen nebst Eisessig auf 130° und Vermischen der Flüssigkeit mit

erhält man Bromsilber und essigsäures Toluylen, welches anfangs braun und ölarartig ausfällt, dann halbfest wird. Beim Uebergiessen mit wenig Weingeist löst sich die braune Substanz und es hinterbleibt eine weisse harte Krystallmasse, die man am besten aus mit wenig Weingeist vermischtem Xylol umkrystallisirt. Heiss gesättigt, setzt die Lösung während des Erkaltens weisse warzige Krystallkrusten ab, die man abpresst und im Vacuo trocknet. Sie haben die obige Zusammensetzung, schmelzen völlig bei 120° und zersetzen sich mit Kalitinctur in essigsäures Kali und Toluylenalkohol oder Toluylenäther.

Oxalsäures Toluylen, aus Bromtoluylen und Silberoxalat unter Xylol bereitet, gewinnt man als harzige Masse, wird diese in Alkohol gelöst und Ammoniakgas eingeleitet, so fällt Oxamid zu Boden und das Filtrat giebt verdunstet krystallisirten Toluylenalkohol.

Toluylenalkohol, $C_{14}H_{14}O_2$. Der aus dem essigsäuren (s. oben) Toluylen dargestellte Alkohol bildet, wenn er aus Aether oder Alkohol durch freiwilliges Verdunsten erhalten wird, ziemlich grosse farblose Krystalle von $112-122^{\circ}$ Schmelzpunkt, die sich in Aether und starkem Alkohol sehr leicht, in verdünntem Weingeist weniger leicht lösen. Der aus dem oxalsäuren Toluylen (s. oben) dargestellte Alkohol bildet rhombische Blättchen von 130° Schmelzpunkt, die aber sonst dieselben Eigenschaften wie der vorige besitzen.

Dieser Toluylenalkohol ist trotz des etwas abweichenden Schmelzpunkts identisch mit Zinin's Hydrobenzoin, denn er geht bei Behandlung mit Salpetersäure sofort in Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$, über, welches bei 130° schmolz (die Lehrbücher sagen 120°). Er scheint auch identisch zu sein mit Church's Dieresol (aus Bittermandelöl, Wasser und Natriumamalgam bereitet), ferner mit Claus' auf ähnliche Weise erhaltener Verbindung und endlich mit Hermann's Präparat aus Benzoesäure, Wasser und Natriumamalgam.

Toluylenäther, $C_{14}H_{12}O_2$, erhielten die Vff. nur ein einziges Mal, als sie das essigsäure Toluylen mit weingeistigem Kali eine Zeitlang auf 120° erhitzt hatten. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, und kry-

stallisirt aus ersterem in grossen flachen, aus letzterem feinen langen Nadeln von 58° Schmelzpunkt. — Wahrscheinlich ist er identisch mit dem Product, welches Zinin durch Behandlung des Benzoïns mit Salzsäure und Zink erhielt.

Ausser den bisher angeführten Verbindungen kann man mehrere anderweit bekannte als Abkömmlinge des Toluylenalkohols betrachten, dahin gehören das Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}$ Märker's, ferner die von Fleischer aus dem Thionessal mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure dargestellte Verbindung, $C_{14}H_{10}O$, dann die von demselben Chemiker ebenfalls aus Thionessal mittelst Phosphorchlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und mittelst Schwefelsäure, $C_{14}H_{12}S_2O_8$, gewonnene.

XIII.

Notizen.

1) Ledererit = Gmelinit.

Das Mineral vom Cap Blomiston (Neu-Schottland), welches zuerst als eine neue Species, dann für Apatit, hierauf wiederum für eine besondere Species angesehen und mit dem Namen Ledererit belegt wurde, schien nach Hayes' Analyse (Sillim. Journ. 25, 78) Kalk-Analcim mit Apatit zu sein, bei Rammelsberg die Phosphorsäure nebst der nöthigen Menge Kali als Beimengung aus der Analyse verbannte und nur einen Kalk-Analcim übrig behielt.

Die amerikanischen Mineralogen hatten in jüngster Zeit den Ledererit unter die Species Gmelinit gestellt und darin durch Descloizeaux's Messungen unterstützt worden.

O. C. Marsh hat die hohe Wahrscheinlichkeit der Identität schliesslich durch die Analyse zu erhärten genommen und zu diesem Zweck neues Material holen lassen und zwar an einer neuen Fundstätte, da die alte erschöpft war. Es fand sich indessen nahe bei letzterer eine Krystalle, deren Identität mit Ledererit Alger anerkannt.

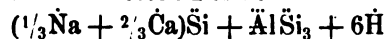
Die Krystalle ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{3}$ Zoll im Durchmesser) sind Geoden des Mandelsteins, begleitet von Analcim und

meist auf letzteren aufgewachsen. Die kleinsten waren farblos und fast durchsichtig, andere gelblich weiss oder schwach lachsroth und durchscheinend, alle kurze hexagonale Prismen mit pyramidalen Endigung, die Prismenflächen horizontal, die Pyramidenflächen parallel den Polkanten gestreift. Die Pyramiden hatten meistens den Typus von Rhomboëdern, deren abwechselnde Flächen in Ausdehnung sich wesentlich von den Nachbarn unterschieden. Härte = 4,5.

Die Analyse bot die auffallende Thatsache dar, dass das Mineral weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure aufschliessbar war, sie wurde daher mit schmelzender Soda einmal und mit Flusssäure ein zweites Mal bewerkstelligt. Das Resultat war

				Hayes
Kieselsäure	. . . 53,71	—	51,32	49,47
Thonerde	. . . —	17,63	18,45	21,48
Kalk —	6,52	6,40	11,48
Kali —	0,80/	3,48 (Verlust)	—
Natron —	3,10/		3,94
Phosphorsäure	.	Spuren		3,48
Wasser 17,98	—	20,35	8,58
	99,74		100,00	Eisenoxyd 0,14
				Fremdartiges 0,03
				98,60

Da die sonstigen Eigenschaften des Minerals denen des Gmelinitis entsprachen und die Analyse auswies, dass die Phosphorsäure in Hayes' Versuch unwesentliche Beimengung sei, so wurde besondere Aufmerksamkeit auf die physikalische Durchmusterung verwendet und dabei stellte sich heraus, dass äusserst feine Quarzkrystalle durch dasselbe verstreut waren und nun war der Ueberschuss an Kieselsäure erklärlich. Wenn man daher von dem Sauerstoffgehalt der Basen aus den der Kieselsäure berechnet (nach der Annahme: er soll 1:2 sein), so sind nur 41,34 Kieselerde für die Basen nöthig, der Rest ist als Quarz abzuziehen und wenn man dann auf Grund hiervon die Rechnung aufmacht, so ergiebt sich nachstehende procentige Zusammensetzung, welche sehr gut mit der des Gmelinitis und dessen Formel



übereinstimmt.

Si	47,19
Al	20,13
Ca	7,44
K	0,91
Na	3,54
H	20,53

Demnach enthalten die Krystalle von Cap
12,37 p.C. beigemengte Kieselerde.

(Sill. Amer. Journ. 45, 1)

2) Mineralanalysen.

Folgende schon bekannte Mineralien hat B
Neuem analysirt (Sill. Amer. Journ. 145, No. 133,

1) *Enargit* vom Colorado. Grauschwarz, spec.
Härte 3. Vollkommen spaltbar mit metallglänzen
fläche. Auftretend in einem Gang mit Schwef
Quarz. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	31,46	31,67
Kupfer	47,34	47,82
Arsen	17,67	17,93
Antimon	1,25	1,50
Eisen	1,17	0,91

entsprechend $\overset{\text{II}}{\text{Cu}_3\text{As}}$ = Plattner's Mineral von
Field's Guayacanit von Chile.

2) *Jamesonit* aus der Sheba-Grube von Star Ci
Derb bis fasrig, blauweiss, spec. Gew. 6,03, Här
gleitet von Quarz, Zinkblende und dem folgen
(Tetrahedrit). Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	19,06
Antimon	29,26
Blei	43,86
Silber	6,14
Kupfer	1,55
Eisen	0,05

entsprechend $\left(\begin{smallmatrix} \text{Pb} \\ \text{Ag} \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \right) \text{S} \right)_2 \text{SbS}_3$, d. h. der Formel des

nur mit dem Unterschied, dass hier ein sonst
achteter Silbergehalt vorliegt.

Es steht somit dieses Mineral dem Brogniart

3) *Tetrahedrit*, aus der Sobo-Grube von Star City (Nevada).
 Derb, lichtgrau, spec. Gew. 5,0. Begleitet von Zinkblende,
 Quarz und Schwefelkies. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	24,35	24,54
Antimon	27,35	27,86
Kupfer	27,40	27,42
Silber	14,59	14,49
Zink	2,31	—
Eisen	4,27	—
Unlösliches	0,35	0,56

Diese Zahlen stimmen nahezu mit denen Klaproth's
 und Rose's für den Tetrahedrit von Wolfach.

Die Analysen der drei genannten Mineralien wurden
 nach derselben Methode — Zersetzung im Chlorstrom nach
 H. Rose — ausgeführt.

3) Zur Elementaranalyse.

Herr Dr. Gintl in Prag (Sitzungsbericht der Wiener
 Akademie. April 1868) wurde von Herrn Prof. Dr. Roch-
 leder aufgefordert, Versuche darüber anzustellen, ob sich
 nicht ein durch Zusammenschmelzen von saurem chrom-
 sauren Kali mit feinpulvrigem Kupferoxyd bereitetes Ge-
 menge zur Verbrennung schwerer verbrennbarer organischer
 Substanzen eignen würde. Die angestellten Versuche ergaben
 sehr günstige Resultate, nur litt das Verfahren an dem Uebel-
 stande, dass die durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd
 mit saurem chromsauren Kali erhaltene Masse äusserst schwer
 pulverisirbar war. Eine kleine Modification des Verfahrens
 lässt aber diesen Uebelstand völlig umgehen. Nachdem R.
 Otto*) die Anwendung des chromsauren Kupferoxyds zur
 Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen em-
 pfohlen hat, scheint es nicht überflüssig, das in Anwen-
 dung gebrachte Verfahren zu veröffentlichen, weil es bei
 gleicher Brauchbarkeit weit bequemer ausführbar erscheint.
 In das zur Verbrennungsanalyse bestimmte, gehörig adaptirte
 Rohr wird zuerst eine circa zwei Zoll lange Schichte von

*) Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen
 mit chromsaurem Kupfer. Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 25.

grobem Kupferoxyd und hierauf eine etwa zolllange Schicht von geschmolzenem und wieder pulverisirten saurem chromsaurem Kali (das man nach der Methode von Bunsen in einer gut verschlossenen Röhre vorrätig hält), hierauf die festsitzende organische Substanz und endlich wieder eine etwa zolllange Schichte von Kupferoxyd gebracht. Mittels eines gewöhnlichen Mischdrahts wird für eine innige Mischung der einzelnen Substanzen gesorgt, wobei natürlich die Vorsicht zu gebrauchen ist, dass eine etwa zolllange Schicht von Kupferoxyd im hinteren Ende der Röhre frei von saurem Kali bleibt. Endlich wird das Rohr auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd völlig beschickt und die Verbrennung ausgeführt. Die Resultate fallen selbst bei schwerverflüchtlichen Substanzen sehr genau aus. Der Verlust an Kohlenstoff überschreitet nie die Gränze von 0,1 p.C. Hat man mehr vom chromsauren Kali angewandt und zum Schluss nicht genügend lang kohlenstofffreie Luft durch den Apparat hindurch gesaugt, so fallen die Resultate für Kohlenstoff leicht etwas zu hoch aus, da die Kalilauge, wie bekannt, hartnäckig Sauerstoff zurückhält, der seine Entstehung theilweisen Zersetzung des chromsauren Kalis verdankt. Indessen beträgt dieses Plus für Kohlenstoff gewöhnlich nicht mehr als 0,05 p.C. Die Vortheile, die diese Methode vor dem von R. Otto empfohlenen Verfahren voraus hat, liegen darin, dass man hierbei die Darstellung des chromsauren Kupferoxyds, das R. Otto durch Fällen von salpetersaurem Kupferoxyd mit saurem chromsaurem Kali bereitet, sowie das lästige Auswaschen und endlich das ziemlich raubende Trocknen des Präparats bei 100° C. erspart, ohne dass man hierbei auch nur auf einen der Vortheile achten müsste, die R. Otto für die Anwendung von saurem Kupferoxyd hervorhebt, sowie dass namentlich schwefelhaltigen Substanzen sich die Bestimmung des Schwefelgehalts neben der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs führen lässt. Gegenüber der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd empfiehlt sich diese Methode vornehmlich durch die geringere Kostspieligkeit, sowohl was das Material selbst als auch die Schonung der Verbrennungsröhren anbelangt.

dass die Verbrennungen selbst weit leichter und ohne Anwendung von so hohen Temperaturen, wie sie chromsaures Bleioxyd nöthig macht, vor sich gehen.

4) Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen

hat L. Cailliet Versuche angestellt (Compt. rend. t. 65, p. 322).

Der Vf. fand, dass die von der Pflanze getrennten Blätter genau so wirkten wie die der unversehrten Pflanze und dass Blätter von ein und derselben Pflanze und von gleicher Oberfläche unter denselben Lichtquellen dieselbe Menge Kohlensäure aus identischen Gasgemischen zersetzen. Nur die grünen Theile der Gewächse hauchen unter Zersetzung der Kohlensäure Sauerstoff aus, der mehr oder minder mit Stickstoff gemengt ist; eine Hauptbedingung hierbei ist aber, dass sie unversehrt sind; denn beim Zerreiben derselben oder beim Erfrieren hört diese Eigenschaft auf. Schneidet man dagegen ein Blatt vorsichtig in kleine Stückchen, so beobachtet man noch die zersetzende Wirkung desselben auf Kohlensäure, weil jedes Theilchen noch alle anatomischen Elemente enthält. Zur Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen bedarf es einer Temperatur von $+10$ bis 15° ; es genügen aber nicht, um sie hervorzubringen, die dunklen Wärmestrahlen, wie sich der Vf. durch Anwendung einer Lösung von Jod und Schwefelkohlenstoff überzeugte, die nur die dunklen Wärmestrahlen durchlässt. Von den Resultaten, welche der Vf. bei der Untersuchung der Absorption der Pflanzen unter verschieden gefärbten Glasglocken erhielt, ist das merkwürdigste und von allen übrigen abweichende, dass im grünen Lichte die Pflanzen die Kohlensäure nicht zersetzen, sondern sogar wie im Dunkeln Kohlensäure aushauchen.

5) Eine neue Basis, welche sich aus der Cyanwasserstoffsäure darstellen lässt,

hat A. Gautier untersucht (Compt. rend. t. 65, p. 472).

Wenn man Chlorwasserstoff-Cyanwasserstoff mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so löst sich das Salz sofort oder nach kurzer Zeit auf und es tritt, wenn der Alkohol nicht im Ueberschuss vorhanden ist, eine sehr lebhaft Reaction ein. Um Explosionen zu umgehen, fügt man überschüssigen abgekühlten Alkohol hinzu, schmilzt den Kolben zu und lässt das Gemisch sich von selbst erwärmen; zuletzt unterstützt und beendet man die Reaction durch Erwärmen auf 100°.

Nachdem man den Salmiak abfiltrirt hat, welcher sich immer durch die Wirkung von etwas Wasser bildet, unterwirft man die Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Man fängt die unter 20° übergehende aus Chloräthyl bestehende Portion auf und sammelt das bei 55° übergehende Product. Es ist unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch und verbindet sich mit Kali zu einem saurem Salz: die Flüssigkeit ist also ameisensaures Äthyl-oxyd. In der Retorte bleibt, nachdem der Alkohol verdampft ist, ein fester unter 100° schmelzender Rückstand, welcher, nachdem etwas beigemengter Salmiak durch Alkohol entfernt worden, beim Trocknen im luftleeren Raume kleine körnige farblose Krystalle gab von folgender Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Die Substanz war sauerstofffrei. Diese Formel entspricht dem Hydrochlorat des Cyanammonium, $\text{C}_2\text{NH}_4\text{NH}_3\text{HCl}$, oder einem isomeren Körper. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 81°, verändert sich aber beim Schmelzen. Der Vf. glaubt, dass man durch Behandlung des oben beschriebenen Chlors mit Silberoxyd das Hydrat der Basis wird erhalten können. Ihre Salze lassen sich durch Doppelzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten. Das Platinsalz, $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})\text{PtCl}_4$, bildet orangegelbe reguläre, in Wasser lösliche, in Alkohol wenig lösliche Krystalle.

6) Abietit.

In den Nadeln von *Abies pectinata* hat Rochleder (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Mai 1868) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, welche in ihrem Aeusseren viele Aehnlichkeit mit dem Mannit besitzt, von dem sie sich aber sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen als auch in der Zusammensetzung wesentlich unterscheidet: Letztere wird durch die Formel $C_6H_8O_3$ ausgedrückt.

Dieser Körper, Abiëtít genannt, enthält H_6O_3 weniger als Mannit und H_4O_2 weniger als Pinit und Quercit, er hat die Zusammensetzung des Phloroglucin plus H_2 .

Seiner Zusammensetzung nach könnte der Abiëtít der Aether eines sechsatomigen Alkohols von der Zusammensetzung des Mannit sein.

7) Ueber die chemische Zusammensetzung der in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Schwämme.

Von

P. Kostytschef und O. Marggraf.

(Bullet. de St. Pétersbourg t. 13.)

Unlängst hat Prof. Engelhardt*) durch zahlreiche Analysen nachgewiesen, dass die in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Hölzer wesentlich aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium zusammengesetzt sind. Prof. Engelhardt hat ferner gefunden, dass diese versteinerten Hölzer gleich zusammengesetzt sind, wie die mit ihnen zugleich vorkommenden Thierknochen und wie der den Sand in dem Apatitsandstein bindende Cement. Aus diesen Thatsachen folgerte Prof. Engelhardt, dass diese Hölzer in dem Sand zu der Zeit sich befanden, als durch ihn eine Auflösung der betreffenden Stoffe hindurchsickerte — eine Auflösung, aus welcher der Cement des Sandsteins und die die Hölzer petreficirende Masse sich abgesetzt hatte.

*) Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St.-Pétersb. t. 12, p. 394.

Es war zu vermuthen, dass auch andere, in dem sandstein und in dem begleitenden Sande vorkommende steinerungen eine ähnliche Zusammensetzung haben. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt haben einige versteinerte *Schwämme*, die oft im Apatit vorkommen, analysirt, und zwar drei von verschiedenen Localitäten:

I. Versteinerten Schwamm aus Poliwanowo (Gouv. Orel).

II. Desgl. aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk).

III. Desgl. aus Semenowka bei Kursk.

Bei der Analyse dieser Schwämme erhielten wir folgende Resultate:

	I.	II.
Hygroskopisches Wasser	0,22 p.C.	0,46 p.C.
Unlösliche unorgan. Substanz (Sand)	6,32 „	19,35 „
Unlösliche organische Substanz	0,78 „	0,37 „
Kalk	47,99 „	40,43 „
Magnesia	0,47 „	0,44 „
Eisenoxyd	0,89 „	1,60 „
Phosphorsäure	29,84 „	25,79 „
Schwefelsäure	1,39 „	1,16 „
Kohlensäure	6,06 „	5,27 „

Die analysirten Schwämme enthielten noch Fluor.

Lassen wir den Sand als unwesentlichen Bestandtheil weg und berechnen die Hauptbestandtheile auf Procenten, so erhalten wir folgende Zahlen:

	I.	II.
Hygroskopisches Wasser	0,23 p.C.	0,57 p.C.
Unlösliche organische Substanz	0,63 „	0,48 „
Kalk	51,23 „	50,44 „
Magnesia	0,50 „	0,48 „
Eisenoxyd	0,96 „	1,99 „
Phosphorsäure	31,75 „	31,97 „
Schwefelsäure	1,48 „	1,46 „
Kohlensäure	6,47 „	6,57 „

Aus diesen Analysen ersieht man, dass die versteinerten Schwämme von verschiedenen Localitäten gleich zusammengesetzt sind, und zwar genau wie die von Prof. Engelhardt analysirten versteinerten Hölzer und Knochen aus der Kreide-Formation.

XIV.

Mittheilungen aus dem Eldenaer physiologisch-
botanischen Institute.

1) Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner.

Von

Dr. Carl Jessen.

Das Stärkemehl ist in den meisten neueren Handbüchern der Chemie trotz der ungeheuern Literatur, welche sich darüber (z. B. in Gmelin's Handb. d. Chemie, Bd. 7) vorfindet, so stiefmütterlich und grossentheils auch so irrational behandelt, dass den Bedürfnissen der Pflanzenphysiologie dadurch in keiner Weise Genüge geleistet wird. Der Hauptgrund dafür liegt in dem Umstande, dass die Chemiker meistens das ganze Stärkemehlkorn zum Gegenstande ihrer Darstellung gemacht und als chemisch einfachen Körper behandelt haben. Dieser Irrthum lässt sich hauptsächlich auf die Darstellungsweise zurückführen, welche Payen in verschiedenen Abhandlungen und am ausführlichsten 1838 in Ann. des sc. naturell. Bot. 2. serie. 10, p. 5 etc. gegeben hat. So sorgfältig Payen aber auch die Literatur gesammelt, so wenig hat er doch darin Recht, dass er, Fritzsche zumeist folgend, die von Guérin-Varry kurz zuvor erkannte Zusammensetzung des Stärkekorns aus drei verschiedenen Substanzen läugnet. Ihm sind leider nicht bloss die meisten Chemiker, sondern auch manche Pflanzenphysiologen nachgefolgt, so dass es erst der wiederholten Bestätigung der Angaben Guérins bedurft hat, welche in Deutschland besonders durch Delffs*), Maschke**), Reinsch***), mich †), Fr. Schultze und seinen Assistenten Dragendorff ††) bis zur

*) Delffs, die reine Chemie in ihren Grundzügen, 2. Aufl., 1845, 2. 29 und Pogg. Ann. 109, 648.

**) Dies. Journ. 56, 409; 61, 1.

***) Jahrb. d. Pharm., 1. Reihe, 80, 65.

†) Pogg. Ann. 106, 497; 109, 361; 122, 482.

††) Henneberg, Journ. d. Landwirth. 1862, Neue Folge, 7, 206.
Journ. f. prakt. Chemie. CV. 2.

Aufhebung auch des entferntesten Zweifels geliefert ist. Einigen Pflanzenphysiologen erscheint freilich die mehr unläugbare Nachweis von Zellmembranen in dem Korn so ungelegen und so wenig mit ihrer Theorie der Bildung vereinbar, dass der Vertreter dieser Richtung, Meister, es vorgezogen hat, in seinem neuesten „Lehrbuch der Botanik, 1867“ seinen Lesern alle diese nunmehr mehreren Jahren abgeschlossenen Untersuchungen einzuschweigen.

Wenn nun auch ein sicherer Abschluss über die chemischen Hauptbestandtheile des Stärkekorns in quants Beziehung erzielt ist, so bleibt doch noch die quantitative Zusammensetzung aus den drei Hauptbestandtheilen ausserdem der Antheil mancher bisher mit geringerer Sicherheit festgestellten Nebenbestandtheile ganz zweifelhaft, auch die Elementaranalysen unterliegen noch manchen Bedenken, kurz es ist noch genug Raum für Arbeit vorhanden. Daher wird es wohl nicht überflüssig erscheinen, wenn wir wenige Sätze das zusammenfassen, was über die chemische Natur des Stärkemehls wirklich festgestellt ist, und einige Punkte andeuten, auf welche fernere Untersuchungen über diesen in der Pflanzenphysiologie und Technik zu richten sein sollten.

Zunächst ist es freilich nöthig aufzuräumen, wenn schon ein Blick auf die in Gmelin's Handbuch angeführten Excerpte beweist, bildet die Hauptmasse der Literatur ein fast unentwirrbares Chaos. Sie ist freilich wissenschaftlich fast werthlos, insofern sie einen mechanisch zu gesetzten Körper als chemisch einfachen Stoff beschreibt, ist in der That ebenso, als wollte ein Chemiker ein ganzes Samenkorn als einfachen Stoff untersuchen und beschreiben. Das Resultat kann nicht anders als ein unrichtiges sein. Ganz dasselbe gilt von der überall so betonten Kleisterbildung. Auch dieser liegen nicht mechanische, sondern chemische *und* mechanische Vorurtheile Grunde. Es ist daher ganz falsch, dieselbe als ein blosses chemisches Merkmal der Stärke zu betrachten. Erst wenn die chemische Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile

schiedener Stärkesorten vergleichend festgestellt ist, darf man aus dem verschiedenen Verhalten des Kleisters Folgerungen ziehen. Das wenige wirklich Brauchbare in den früheren Arbeiten muss deshalb einzeln zusammengelesen werden, denn die genauesten Arbeiten sind meist die, welche am wenigsten Aufmerksamkeit gefunden haben.

1) Die Stärkemehlkörner bestehen hauptsächlich aus 3 verschiedenen Bestandtheilen, nämlich:

1) *Hüllen oder Zellhäuten*, welche in (kaltem und heissem) Wasser unlöslich sind (Amidine tégumentaire Guérin);

2) *Stärke*, welche in kaltem Wasser löslich ist, *Amylogen* (nach Delffs, Amidine Guérin-Varry);

3) *Stärke*, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem (von über 55--80°C.) löslich ist, *Amylin* *) (Amidine soluble Guérin) (nach Guérin, Maschke, Delffs, Melsens, Fr. Schultze).

2) An sonstigen Bestandtheilen sind im Stärkekorn bisher angegeben: Dextrin (im Weizen von Maschke), Chlorophyll und Wachs (in der Kartoffel von Guérin), Stickstoff 0,1—0,25 p.C. (von Dean), weisses in Alkohol lösliches Fett (0,001 p.C. bei der Kartoffel, 0,005—6 p.C. beim Weizen, von Rousseau). Die Menge dieser Bestandtheile scheint eine sehr geringe, da die meisten Analysen sie gänzlich mit Stillschweigen übergehen. Doch ist die Untersuchung hierüber weit davon entfernt, abgeschlossen zu sein.

3) Die Zellhäute bilden nur wenige Procente des Stärkekorns (2,96 p.C. nach Guérin, 5,7 p.C. bei der Kartoffel, 3,1 bei Maranta, 2,3 beim Weizen Fr. Schultze, nach den älteren Angaben von Payen et Persoz gar nur 0,4—0,8 p.C.). Wie es scheint werden dieselben bei länger fortgesetztem Kochen mehr oder weniger aufgelöst.

4) Die *Hauptmasse des Stärkekorns* besteht aus den erwähnten beiden Formen der *Stärke*. An Amylogen soll darin 58,68 p.C., an Amylin (Amidine soluble) 38,38 p.C. nach

*) Diesen Namen erlaube ich mir zur Unterseheidung vorzuschlagen.

Guérin enthalten sein. Neuere Analysen fehlen; wahrlich ist die Menge des Amylogens eine bedeutend geringe.

5) Die *Stärke* wird in beiden Formen durch Jod *blau* gefärbt, ohne ihren Charakter in Bezug auf Löslichkeit zu ändern.

6) Die *Zellhülle* oder Hüllen verhalten sich wie Zellhäute, als *Cellulose*, erscheinen zwar in Jodlösung oft fest anhaftender Stärke anscheinend blau gefärbt, zeigen aber, wenn diese Stärke durch Kochen mit vielem Wasser durch chemische Umwandlung entfernt ist, nur bei Zugabe von *Chlorzink*, *Schwefelsäure* u. dergl. eine *blaue* Färbung.

7) Nicht nur bildet eine ringsgeschlossene, meist weniger kugelförmige *Zellhaut* die äusserste Umkleidehülle des Stärkekorns, sondern auch seine einzelnen Schichten sind durch eben so gestaltete, aber nach innen zu immer mehr *in einander geschachtelte Zellhülle* von einander getrennt.

8) Die *lösliche Stärke*, Amylogen, lässt sich durch Anreiben der Stärkekörner (im Achatmörser oder unter Zusatz im Porcellanmörser) mit kaltem Wasser isolirt darstellen. Sie scheint besonders die innersten der inneren Zellhüllen zu füllen, denn dort sieht man an trockenen Stärkekörnern eine unter Umständen mit Luft sich füllende Lücke und radial verlaufende Risse in Folge des Austrocknens auftreten, während die äusseren Schichten wenig verändert erscheinen. Auch steht fest, dass die innersten Schichten die jüngsten sind.

9) Das *Amylin* oder die in kaltem Wasser unlösliche Stärke kennen wir nur in der Mischung mit Amylogen beim Behandeln der Stärkekörner mit heissem Wasser. In Lösung sich findend, fällt sie aus heisser concentrirter Lösung in Form überaus kleiner, nur mikroskopisch wahrnehmbarer Körnchen nieder. Dieselben Körnchen entstehen auch beim Abdampfen stark verdünnter Lösungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wobei sie zu festen dünnen Häuten verdichten und beim Austrocknen an der Luft, wobei die oberflächennahen Schichten ebenfalls sehr fest und dicht werden, so dass das Austrocknen der unteren Schichten dadurch gehindert wird.

Die Niederschläge und Häute sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich.

10) Auch das Amylogen bildet beim Abdampfen ähnliche, nachher ebenfalls nur in heissem Wasser lösliche Körnchen, welche sich indess nicht als Häute an der Oberfläche, sondern nur an den Wandungen und auf dem Boden als hautartiger dünner Ueberzug ansetzen (Jessen).

11) Diese Körnchenbildung findet innerhalb der Hüllen statt (Maschke), wenn die angewandte Temperatur den zur Auflösung erforderlichen Hitzegrad nicht übersteigt, denn im andern Falle werden die Hüllen der Stärkekörner durch die in der Auflösung aufgenommene Wassermenge zersprengt und das Amylin vertheilt sich (mit dem Amylogen) im heissen Wasser. Ist die Wassermenge eine geringe, so findet auch hier beim Abkühlen die Körnchenbildung statt. Die Körnchen reissen dann die zerrissenen Hüllen mit herab, schliessen sie ein und bilden so ein klebrig-schlüpfriges Gemenge, bekannt unter dem Namen *Kleister*.

12) Der *Kleister* ist also weder ein einfacher Stoff, noch eine chemische Verbindung, sondern ein *mechanisches Gemenge*, das alle Bestandtheile des Stärkekorns einschliesst.

13) Durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen auf 100 bis 140° mit oder ohne Wasser (besonders unter Luftabschluss), sowie durch Einwirkung starker Säuren und verschiedener Alkalisalze wird das Amylin aufgelöst ohne später wieder in die unlösliche Form zurückzukehren (Maschke, dies. Journ. 61, 1). Bei noch längerer Einwirkung dieser Agentien geht es, besonders bei Erwärmung, sammt dem Amylogen in Dextrin und Stärkezucker über.

14) Die Hüllen werden durch das sich auflösende Amylin bedeutend aufgetrieben (quellen auf), ehe sie platzen. Ausser diesem mechanischen Prozesse kommt kein Aufquellen der Stärkesubstanz vor.

15) Durch verschiedene Stoffe wird die Stärke innerhalb der Hüllen in Dextrin umgewandelt und es bleiben die letzteren unverletzt zurück, so durch Diastase (Proust 1817, Payen et Persoz 1834), Speichel (Mialhe, Lassaigue, Naegeli), Pepsin (Melsens), Mineralsäuren, die mit Wasser oder besser

mit Kochsalzlösung stark verdünnt sind. Am zweckmäßigsten wird 1 Th. Stärkemehl mit 30—40 Th. concentrirter Kochsalzlösung, welche mit 1 p.C. wasserfreier Salzsäure versetzt ist, 2—4 Tage bei 60° digerirt (Fr. Schultze. Heberg, Journ. f. Landw. Neue Folge, 7, 1862, p. 214).

16) Das Amylogen geht sehr leicht und zwar viel leichter als das gelöste Amylin in Dextrin über. Die Umwandlung tritt in der reinen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon nach 2—3 Tagen ein.

17) Ob das Amylogen und Amylin verschiedener Stärkemehlsorten unter sich verschieden sind oder nicht, ist noch nicht bekannt. Die bisher (besonders bei Zusatz von verdünnter Salzsäure, siehe Gmelin, 7, 544, No. 11, Jahresber. d. Chem. 1862 und Chem. Centralbl. 1864, 1) beobachteten Unterschiede in der Beschaffenheit des Klebers sowie in der zum Aufplatzen der Hüllen erforderlichen Temperatur (Lippmann, Jahresber. 1864, 714) sind vielleicht allein aus verschiedener Festigkeit der Hüllen zu erklären.

18) Sowohl das Amylogen wie das Amylin gehen mit einigen Stoffen (Jod, Eisessig, Gmelin 7, 544, No. 14, Salpetersäure nach Béchamp, Jahresber. 1862) Verbindungen ein, ohne in Bezug auf die Löslichkeit eine Veränderung zu erfahren, durch andere wird dieser Unterschied beider Stoffe gehoben und sie in lösliche oder unlösliche Form übergeführt.

19) Beide Stoffe können (nach allen Beobachtungen) durch Verändern nicht aus dem unverletzten Stärkekorn austreten, dagegen treten viele Stoffe in wässriger Lösung in dasselbe ein.

Die chemische Beschaffenheit der Hüllmembran ist durch die verschiedensten Beobachter nun hinlänglich festgestellt. So lange man dieselben nur in dem Zustande vorfand, dass ihnen unvollständig gelöste Reste des Amylins anhängen konnte man sie, weil sie mit Jod eine blaue Färbung annehmen schienen, für modificirte Stärke halten und die geschachtelten Zellhäute als dichtere Stärke-Schichten betrachten, seitdem aber in ihnen ein chemisch differentes Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. sich abweichend verhalten

Stoff erkannt worden, ist das nicht mehr möglich. Zu welcher verwirrenden Ansichten jene ältere Ansicht führen kann, zeigt Naegeli's kolossales und doch im allgemeinen, fast 400 Quartseiten füllenden Theile, so resultatloses Werk (die Stärkekörner, 1858). Die Zellmembranen des Stärkekorns sind zart und ohne Verdickungsschichten, so dass sie das vorzüglichste Material für die Elementaranalyse der Cellulose darbieten dürften, wenn man zu ihrer Isolirung eine Methode anwendet, welche nicht zersetzend auf sie einwirkt. Wenn man freilich die sonst so vorzügliche Methode von Fr. Schultze anwendet und die Stärkekörner, welche ja schon bei der Darstellung im Grossen in sauren gährenden Lösungen lange digerirt worden waren, zuerst in einer $2\frac{1}{2}$ —5 procentigen alkoholischen Kalilösung (10 Th. auf 1 Th. Stärke) 18—30 Stunden bei 100° digerirt, um alle Verunreinigungen zu entfernen, und dann wieder in einer concentrirten Kochsalzlösung mit Zusatz von 1 p.C. wasserfreier Salzsäure (30—40 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. Stärke) 2—4 Tage lang bei 60° digerirt, so darf man die Membranen nicht für ganz unverändert ansehen. Die Folgerung, dass die Zellmembran der Stärkekörner eine Uebergangsform zwischen Cellulose und Stärke sei, weil sie, nachdem sie alle diese Processe durchgemacht hat, bei Zusatz von verdünnter Chlorzinklösung und bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren oder mit (heissem?) Wasser durch Jod blau gefärbt wird und in heissem Wasser aufquillt, ist daher keineswegs gerechtfertigt*). Auch hat ja Mohl schon nachgewiesen (Bot. Zeit. 1847, p. 497), dass nach ähnlicher Behandlung mit Kali und Säuren fast alle Zellmembranen sich schon allein mit Jod bläuen**).

*) Vergl. Dragendorff, Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Rostock in Henneberg, Journ. d. Landw. 1862. Neue Folge, 7, 206.

**) Es würde hier zu weit führen, weiter auf die Frage einzugehen, was eigentlich unter Cellulose zu verstehen sei. Darüber kann nach allen neueren Untersuchungen ja kaum mehr ein Zweifel sein, dass die Zellwände alle, oder fast alle, aus mehreren ähnlichen Stoffen zusammengesetzt sind. Unzweifelhaft ist diess für die verdickten Zellwände, welche die Baumwolle und die Bastfasern, das gewöhnlichste Material der Untersuchung, bilden.

Unter dem Mikroskope beobachtet man das Aufplatzen der einzelnen Hüllen, wie schon Maschke empfahl, durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zum trocknen Stärkemehl das noch besser vorher mit Jodtinctur gefärbt und wieder abgetrocknet ist. An den nach Fr. Schultze's Methode behandelten Stärkekörnern sind die inneren wie die äusseren Zellhäute vollständig erhalten und deutlich. Dasselbe findet meist bei den übrigen unter No. 14 aufgeführten Lösungen mitteln mehr oder minder statt. Man erkennt dadurch auch dass das Aufquellen und Platzen der Hüllen nicht durch die Hitze, sondern nur durch den Druck veranlasst wird, welche die Auflösung des Amylins und die dadurch bedingte Wasseraufnahme ins Innere des Stärkekorns von innen her auf die Hüllen ausübt.

Ueber die Natur, Zusammensetzung und Eigenschaften des Amylogens wissen wir ausser den Reactionen, welche Delffs (Pogg. Ann. 109, 648) mitgetheilt hat, fast gar nichts. Dass dasselbe sich anders verhält, als die Mischung von gelöstem Amylin und Amylogen, welche durch Kochen des Stärkemehls entsteht, muss Jedem auffallen, der damit zu thun hat. Ob seine chemische Zusammensetzung dieselbe ist wie die des Amylins, ist gänzlich unsicher. Die quantitative Bestimmung beider Stoffe im Stärkekorn ist überaus schwer, da wir keine Methode kennen, das Amylin sämmtlich, ohne theilweise Auflösung der Häute befürchten zu müssen, rein zu erhalten oder das Amylogen vollständig auszuziehen. Denn selbst bei dem sorgfältigsten Zerreiben mit kaltem Wasser entgehen stets eine Menge von kleineren und leicht auch von grösseren Stärkekörnern dem Zertrümmern. Die sogenannte lösliche Stärke von Maschke und Béchamp, Amidine von Saussure, Amidolin von Fr. Schultze ist aber jedenfalls grösstentheils Amylin.

Hierbei auf die Frage einzugehen, ob man alle in einander unter Umständen übergehenden Stoffe von dem flüssigen Dextrin bis zur festesten Zellhülle als einen Stoff mit Zwischenformen oder als mehrere nahe verwandte Stoffe verschiedener Art bezeichnen soll, würde zu weit führen. Die Pflanzenphysiologie bedarf für die neben einander auftretenden Formen

dieser Stoffe verschiedener Namen und wird sie sich nicht nehmen lassen, ehe die Chemie die Unterschiede und die Ursachen der verschiedenen Formen dieser nach den jetzigen Untersuchungsmethoden isomeren Stoffe einmal aufgefunden hat. Damit dürfte es aber noch gute Wege haben.

Ob und welche Stoffe ausserdem im Stärkekorn noch vorhanden sind, dürfte schwierig zu entscheiden sein. Alle vorgeführten Stoffe sind eigentlich nur gelegentlich erwähnt, auf dass dabei viel Rücksicht auf die Lösung der Frage genommen ist, ob die Stoffe etwa nur äusserlich anhaften oder wirklich im Innern der Stärkekörner einen ständigen Bestandtheil machen.

Der Umstand, dass das Stärkemehl nur durch chemische Einwirkung rein gewonnen werden kann, setzt eine Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegen, denn die chemische Stoffaustausch dabei zwischen dem Inhalt des Stärkekorns und der umgebenden Flüssigkeit stattfindet, wird sich ohne Mühe nicht feststellen lassen. Dazu kommt die leichte Zersetzbarkeit des Amylogens zumal in etwas unreinen Lösungen, die Feinheit der Körnchen, welche aus dem Amylin (und den Hüllen) beim Reiben entstehen, durch die meisten Filter hindurchgehen und so manche Beobachter getäuscht haben, ferner die Umänderung der Stärke in Dextrin oder verwandte Stoffe, sobald beim Austrocknen ein nur etwas erhöhter Temperaturgrad angewendet wird.

Darin, dass die Verbindung mit Jod eine wirkliche Verbindung ist, kann man, wie mir scheint, Payen nur zustimmen. Die Zahl der abweichenden Reactionen ist ja so gross, dass eigentlich Niemand einen Zweifel hegen kann. Hier scheint, ebenso wie bei der lange so hartnäckig geläugneten Auflöslichkeit des Amylogens, die Vermengung der verschiedenen Bestandtheile des Stärkekorns hauptsächlich die sonst ganz unbegreiflichen Zweifel veranlasst zu haben. Für die Behandlung des Amylogens bietet ein Zusatz von Jodwasser den grossen Vortheil, dass dadurch die Zersetzung der Lösung und die Verklebung der Filter fast ganz beseitigt und die Bildung des Niederschlags beschleunigt wird, während das Jod beim Abdampfen sich verflüchtigt, ohne, wie es mir scheint, einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Substanz auszuüben.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass etw
gende Punkte hauptsächlich eine erneuerte Untersuchung
Seiten der Chemiker verdienen.

1) Die relative Menge der verschiedenen Hauptb
theile des Stärkekorns ist (und zwar für verschiedene
festzustellen. Dabei kann das Verfahren von Fr. Sc
für die Cellulose (Hüllen) gewiss mit Erfolg angewan
den, obschon das Bedenken nicht ganz von der Hand zu
ist, ob dabei nicht die zartesten Zellhüllen ganz u
anderen theilweise aufgelöst oder angegriffen werden.

2) Eine Methode für die Scheidung der beiden
formen, Amylogen und Amylin ist ausfindig zu machen
leicht bieten die Verbindungen mit Jod, Eisessig ode
die Mittel zur sicheren Trennung und quantitativen
mung dar.

3) Die Beschaffenheit und Menge der in ger
Mengen anwesenden Nebenbestandtheile muss bei v
denen Stärkemehlsorten untersucht werden. Von bes
Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie wäre es, die A
Abwesenheit von stickstoffhaltigen (Protein-) Verbin
festzustellen.

4) Die noch ganz fehlende Elementaranalyse
lichen Stärke, sowie des Amylins ist durchaus erfo
namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob nicht
Mengen organischer oder (wie nach Ritthausen
Proteinverbindungen) unorganischer Substanz vo
welche die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verursache

5) Die Elementaranalyse der Zellhäute der Stärk
würde von besonderen Interesse sein. Insbesondere w
festzustellen, ob durch eine solche Behandlung mi
oder Säuren, welche ein Bläuen derselben mit bloss
lösung zur Folge hat, derselben Stoffe entzogen werden
in den durch blosses kurzes Kochen isolirten Zellhäu
handen sind.

6) Die Verschiedenheit oder Gleichheit der beiden
stoffe, sowie eventuell der Häute in verschiedenen Stärk
sorten wäre festzustellen, namentlich in Bezug auf die
Kleister gefundenen Verschiedenheiten.

7) Die Untersuchung, ob durch die üblichen Prozeduren der Stärkebereitung und das Trocknen derselben Umänderungen in dem Inhalte und namentlich auch in den Eigenschaften der beiden Stärkestoffe eintreten, lässt sich nicht abweisen.

8) Endlich wird die Einwirkung der verschiedensten Stoffe auf jeden einzelnen Hauptbestandtheil des Stärkekorns aufs Neue zu untersuchen sein, um dem bisherigen Chaos solcher Untersuchungen zu entgehen und endlich sicheren Boden zu gewinnen. Namentlich dürfte sich schon bei Entfernung der Cellulose-Häute manche Erscheinung der Zersetzung und Umwandlung einfacher Abdrücke gestalten und somit leichter erklären lassen.

XV.

Ueber Catechu und Catechugersäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die Bestandtheile des Catechus und insbesondere die in demselben auftretende Catechugersäure sind bis jetzt theils unvollkommen, theils gar nicht bekannt. Zwar haben in dieser Richtung schon Berzelius, Delffs, Strecker und Neubauer verdienstliche Mittheilungen gebracht und obiger Ausspruch hat für die Catechugersäure nur so weit seine Bedeutung, als deren Existenz wohl ausser Zweifel, allein uns jeder tiefere Einblick in das innere Wesen, über die Zusammensetzung und Entstehungsweise derselben völlig mangelte. Fast zweifellos erscheint es, dass die Catechusäure, wenn ich so sagen darf, die Muttersubstanz ist, aus welcher die übrigen den Catechu bildenden Stoffe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstehen und gerade desshalb war eine genaue Kenntniss dieses letzteren Körpers um so mehr ein Erforderniss, weil durch ihn ein fester Ausgangspunkt geschaffen wird, von welchem sich Betrachtungen und Schlüsse ungezwungen geben lassen. Es ist nicht zu verkennen, dass sich den Arbeiten zur Erforschung über

die Natur der Gerbstoffkörper ganz besondere Schwierigkeiten entgegen stellen, denn da man bei denselben keine neutrale Trennungsmittel angewiesen ist, weil sowohl basische Agentien je nach Temperatur und Luftzutritt Zersetzungen veranlassen und insbesondere hier alle Zersetzungsproducte der Catechusäure amorph sind, so die Krystallisation nicht einmal den Weg zur Reindarstellung der Producte bietet, weil ferner in diesem speciellen Falle die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der einzelnen vorkommenden Stoffe durch ihr gemeinsames Auftreten Aenderungen erleidet, bis hinauf zu der Catechusäure selber, so bleibt keine Wahl übrig, um sich über die Reinheit der gewonnenen separate Gewissheit zu verschaffen, als die nach der wiederholten Darstellung erzielten Stoffe durch die Elementaranalyse zu untersuchen und mit der Zusammenstellung der erlangten übereinstimmenden Zahlen den noch herrschenden Zweifel zu heben. Die in dieser Arbeit aufgeführten Zahlen sollen den Beweis liefern, dass ich es selber an Zweifel fehlen liess und dass es mir vor allem um Erreichung der Wahrheit zu thun war; in zweiter Linie werden die Zahlen zeigen, dass allerdings ein Zusammenhang zwischen den auftretenden Körpern besteht und dass die Catechusäure der That das Anfangsglied in der Reihe der Körper ist, aus welcher die Bestandtheile des Catechu bilden, von welcher die Catechugersäure, das Catechuret, wie die Rubin- und Catechusäure u. s. w. nur als Derivate annehmen lassen. Ich beschreibe im Nachstehenden das Verfahren mit, nach welchem ich die Körper von bestimmtem Zahlenausdrucke in der Zusammensetzung gelangt bin.

Zerriebener Catechu des Handels wurde mit Wasser erschöpft, die gesammelten Auflösungen von unlöslichen Rückstände von roher Catechusäure, Blätter durch Filtration getrennt und das Filtrat im Wasserbade gedampft und scharf ausgetrocknet. — Ich bemerke, wenn ich in dieser Arbeit noch weiter von Catechu spreche, ich stets dieses gereinigte Extract verstehe. — Der Rückstand wurde fein zerrieben und 8—10 Loth des selben in einem Kolben mit starkem Weingeist successive auf

die Auszüge filtrirt. Es blieb ein in Weingeist unlöslicher oder schwerlöslicher Rückstand A und ab lief ein rothgelbes bis braunrothes weingeistiges Filtrat. Da diese weingeistigen Auszüge stets einen Kalkgehalt zeigten, so wurden mit einigen Tropfen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Weingeistlösung versetzt und mehrere Stunden unter Verluss gehalten; dann konnte der Ueberschuss der Schwefelsäure mit neutralem kohlensauren Bleioxyd durch ein schwaches Vorwalten des letzteren entfernt werden und zwar wurde diese vollständige Zersetzung durch öfteres Umschütteln und längeres Verweilen begünstigt. Darauf wurde von dem schwefelsauren Bleioxyd und dem überschüssigen kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, dieses zweite Filtrat zur Entfernung des stets gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, von entstandenem Schwefelblei wieder abfiltrirt und nun dieses Filtrat in einem geräumigen Kolben aufgefangen und diesem letzteren der Weingeist vollständig abdestillirt. Der rothbraune, trög fliessende syrupartige Weingeist, der hartnäckig bindende Rückstand des Kolbens nach Entfernung des Weingeistes, wurde mit heissem Wasser übergossen und längere Zeit damit bei möglichstem Luftabschluss erhitzt, wobei sich bald in grösserer, bald in geringerer Menge in der Wärme, mehr noch beim Erkalten, ein rothbrauner, harzartig warm gerne zusammenballender, klebender Niederschlag bildete, der nach längerem Erkalten der Lösung durch ein mit Essigsäure und Wasser gut ausgewaschenes Filter von der rothgelben klaren Flüssigkeit getrennt wurde.

Die abgelaufene wässerige Lösung wurde von Neuem im Wasserbade verdampft. Der spröde Rückstand abermals fein zerrieben, in einen gut ausgetrockneten Kolben gebracht und hier unter Zusatz kleiner Mengen von Weingeist von 90 p.C. mit Hülfe der Wärme des Wasserbades verflüssigt, d. h. bei Mangel von Weingeist nach und nach so lange in kleinen Antheilen derselbe hinzugesetzt, bis das gelbrothe Pulver vollständig gelöst und wieder in eine rothbraune, klare syrupartige und von den Wänden des Kolbens in der Wärme flüssig abfliessende Auflösung verwandelt war. Eine grössere mehr als zur Lösung nöthige Menge von Weingeist ist zu

vermeiden. Nach dem völligen Erkalten wurde nun freier Aether nach und nach unter gutem Umschütteln beinahe syrupdicken rothbraunen Kolbeninhalte gegeben, als noch eine ledergelbe flockige Ausscheidung bildet, die bei zu grossem Zusatze von Aether auf Catechugersäure mit niederreiss. Der anfangs v. Niederschlag dichtet sich beim Verweilen unter d. weingeistlösung und bäckt nach längerer Zeit an d. an den Wänden des Fällungsgefässes fest, so dass ihm stehende rothgelbe Lösung vollständig sich klar schon decantirt oder besser leicht filtrirt werden. Man spült den Rückstand öfters noch mit Aether ab. die gesammelten ätherischen Filtrate in einem K. destillirt hier den Aether zur Wiedergewinnung v. im Wasserbade ab.

Catechugersäure.

Es bleibt nach der Abdestillation des Aethers artiger rothgelber klarer Rückstand, der stets w. bunden enthält und der selbst nach dem vollständ. kalten flüssig ist. Man lässt ihn in eine Schaaale spült den in dem Kolben noch hängenden Antheil Wasser oder Alkohol zu dem zuerst abgegossenen den Gesammtinhalt der Schaaale unter dem Exsicc. Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raume bei d. des Tageslichts vollständig austrocknen. Es bleibt längerer Zeit ein rothgelber gummiartiger gesprung. zender Rückstand, welcher sich mit Leichtigkeit d. Schaaale ablöst und hierdurch ein Anzeichen seiner Austrocknung giebt. Bei diesem Zeitpunkte über die Masse mit nicht zu viel destillirtem Wasser und sich unter zeitweisem Umrühren langsam verflüss. löst sich anfangs fast klar auf, nach mehrstündig. bei nicht zu viel hinzugesetztem Wasser, wird d. dick unter Ausscheidung einer nicht unerheblich. krystallisirter Catechusäure. — Gerade diese lang. dampfung der Lösung neben Schwefelsäure begünst. krystallinischen Zustand der Catechusäure und g.

Ihre leichtere Trennung von der Catechugerbsäure, schon das Catechin in kaltem Wasser wenig löslich ist, wird durch die Löslichkeit in Wasser bedeutend modificirt. Bei der Catechugerbsäure, welche letztere jenes geometrische Gestalt annehmen oder wenigstens die Krystallisation verzögert. Aus diesem Grunde findet sich in dem Catechu des Handels oft beim Ausziehen desselben mit Wasser viel mehr Catechin, als in solchen Sorten, die gar, wie diess im Handel üblich, durch Umwässerung unter Wasser zur Trennung von Blättern u. dgl. benutzt waren. — Man trennt die nun oben krystallinisch ausgeschiedene Catechusäure von der aufgelösten Catechusäure durch ein gut mit Essigsäure und Wasser ausgelegenes Filter von schwedischem Papier, auf welchem die Catechusäure nach dem Abwaschen mit destillirtem Wasser vollständig weiss und seideglänzend zurückbleibt, während die Catechugerbsäure mit einem kleinen Gehalt von Catechin als gelblichgelbe Lösung von der ersteren abläuft. Das gesammelte Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt es hier 1—2 Mal mit Aether, welcher der wässerigen Auflösung das Catechin entzieht, allerdings unter gleichzeitigem Verluste von etwas Catechugerbsäure, die von dem Aether ebenfalls aufgenommen wird. Nach vollständiger Klärung der Lösung und Trennung von der aufschwimmenden Aetherschicht zieht man den wässerigen Theil mit Vorsicht ab, filtrirt nochmals durch ein gereinigtes Filter, bringt das Filtrat wieder in eine Schale, verdampft den aufgelösten Aether durch ganz kurzes Verweilen der Lösung auf dem erwärmten Wasserbade und lässt dann den Rest der Flüssigkeit wieder unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure völlig austrocknen. Handelt es sich nur um die Darstellung der Catechugerbsäure und nicht, wie hier, um die gleichzeitige Erforschung der sie begleitenden anderen Stoffe, so kann man zu ihrer Reindarstellung auch folgenden kürzeren Weg einschlagen. Den feingeriebenen Catechu extrahirt man mit starkem Weingeist, filtrirt von dem Unlöslichen ab, sammelt das weingeistige Filtrat in einem Kolben und destillirt in diesem den Alkohol

im Wasserbade so weit ab, dass die Flüssigkeit nahe consistenz hat. Dann lässt man erkalten und fällt wieder mit Aether. Die weitere Behandlung der ätherischen Lösung schliesst sich dann genau der beschriebenen an. Das nachstehende Verfahren gab mir gewünschte Resultate. Man setzt man in einem Kolben unter Abkühlung mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wobei meistens nur eine schwache Ausscheidung stattfindet. Man verschließt den Kolben und lässt sich die Flüssigkeit durch einige Tage klären, dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit einem schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensaurem Natriumoxyd. Nach längerer Zeit filtrirt man, fällt aus dem Filtrat das aufgenommene Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und dampft dieses zweite Filtrat im Wasserbade ab. Den festen Rückstand zerreibt man und zieht ihn in einem Kolben mit starkem Weingeist aus, in welchem die unorganischen Salze etc. unlöslich sind, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, zieht den nach Entfernung des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, dampft die Ungelösten ab, dampft die wässrige Auflösung wieder im Wasserbade ab, löst diesen Rest in dem anfänglich abdestillirten Weingeist wieder auf. Nach abermaliger Concentration des weingeistigen Auszugs im Wasserbade fällt man mit Aether genau wie oben. Mittheilung. Mit reinem Aether kann man dem gepulverten Catechu die Catechugersäure nicht entziehen, da sie in diesem zu wenig löslich ist und nur von einem weingeisthaltigen Aether in erheblicher Menge aufgenommen wird. Die Lösungen mit reinem Aether enthalten deshalb meistens nur Catechusäure und sehr wenig Catechugersäure. Allein selbst die Catechusäure gelang es nicht dem Verfasser, den Rückstande durch Behandlung mit grossen Mengen von Aether vollständig zu entziehen, denn bei Anwendung von mehr als 2 Pfd. wasserfreien Aether auf 8 Loth zerriebenen Catechu fand Herr M. Blumenthal in meinem Laboratorium bei späterer Behandlung des extrahirten Rückstandes weder Catechin hier, als in der abdestillirten ätherischen Lösung. Wasserhaltiger Aether verursacht ein Zusammenballen

zu extrahirenden Masse und gestattet hierdurch dem Aether noch weniger Einwirkung, als nach dem ersteren Verfahren.

Eigenschaften der Catechugerbsäure.

Stellt neben Schwefelsäure ausgetrocknet eine rothgelbe glänzende gesprungene durchsichtige gummiartige Masse dar, die mit Leichtigkeit von den Wänden der Gefässe, in denen sie vollständig ausgetrocknet, abspringt, die sich in diesem festen Zustande ohne Mühe zu einem feinen röthlichweissen Pulver zerreiben lässt, welches beim Verstauben an der feuchten Hand klebt. Ihre Auflösungen besitzen saure Reaction und wirken zusammenziehend. In grösseren Stücken backt sie beim Befeuchten mit Wasser zusammen und löst sich langsam klar mit hellgelber Farbe auf, in concentrirtem Zustande besitzen ihre Auflösungen eine mehr röthlichgelbe Farbe. Sie ist in wasserfreiem Aether wenig löslich, reichlich in einer Mischung von Aether mit weniger Alkohol. Gegen Reagentien zeigt sie folgendes Verhalten.

1) Leimauflösung erzeugt bei Verdünnung eine weisse Fällung, die Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit und scheidet gelbliche klebende Ballen aus, concentrirte Lösungen coaguliren bei Zusatz von Leimwasser.

2) Brechweinstein giebt in concentrirten Auflösungen sogleich eine Trübung, die Flüssigkeit klärt sich nach kurzer Zeit und setzt ein hellgelbes Pulver ab. Verdünnte Auflösungen geben erst bei längerem Stehen einen deutlichen Niederschlag.

3) Alkaloide bilden milchweisse, flockige Ausscheidungen. Die Wagner'sche Cinchonin-Rosanilin-Lösung giebt unter Entfärbung der Flüssigkeit einen hellrothen, flockigen Niederschlag.

4) Möglichst neutrales Eisenchlorid ruft einen grünlich-braunen, olivenfarbigen flockigen Niederschlag hervor, der bei Zusatz von Salzsäure ohne merkliche Lösung eine ledergelbe Farbe annimmt.

5) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende flockige Fällung.

6) Essigsaures Kupferoxyd ruft eine lederfarbige flockige Fällung hervor, die bei Zusatz von Essigsäure verschwindet.

7) Essigsaures Zinkoxyd bewirkt sogleich eine gelblich weisse Fällung, welche von Essigsäure aufgenommen wird und bei Anwesenheit freier Essigsäure sich nicht bildet.

8) Salpetersaures Silberoxyd giebt, kalt angewandt, anfangs keine Reaction, später dunkelt die Flüssigkeit unter Ausscheidung von metallischem Silber.

9) Rothessigsäures Kali bildet einen braunrothen Niederschlag.

10) Essigsaurer Baryt und Kalk geben keine Reaction, ebenso negativ verhält sich Quecksilberchlorid.

11) Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen anfangs weissen schnell grau werdenden Niederschlag.

12) Aetzkali oder Aetznatron färben die concentrirte wässrige Auflösung der Catechugerbsäure anfangs nur schwach gelbroth, bald bilden sich bei Luftzutritt braunrothe Streifen in der Lösung und beim Umrühren färbt sie sich mehr und mehr purpurroth, bei längerem Stehen dann wieder gelbroth. Zusatz von Essigsäure stimmt den Ton mehr ins Gelbliche, ohne Bildung eines Niederschlags. Essigsaures Bleioxyd verursacht in dieser sauren Auflösung einen rothbraunen Niederschlag von der Farbe, wie er in der Lösung des rohen Catechus entsteht.

13) Essigsaures Bleioxyd im Ueberschusse bewirkt anfangs eine weisse flockige Fällung, bei längerem Stehen an der Luft sich anfangs röthlich, zuletzt rothbraun färbend. Der frischgefällte Niederschlag löst sich in nicht zu wenig Essigsäure vollständig auf.

14) Platinchlorid bewirkt anfangs keine Fällung, in Kürze jedoch trübt sich die Lösung und scheidet einen gelben flockigen Niederschlag aus, der später dunkler und harzartig wird.

15) Goldchlorid bewirkt anfangs eine rothbraune Fällung, dann erfolgt schnell Reduction unter Ausscheidung von metallischem Gold.

16) Salzsäure erzeugt in der mässig concentrirten Auflösung eine Ausscheidung von gelblichen Flocken, die unter dem Mikroskope als hellgelbe Kügelchen erscheinen.

17) In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ballt die feste Säure harzig zusammen und löst sich nach und nach beim Umrühren mit gelbrother Farbe in der Säure auf. Beim Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft trübt sich die Lösung und scheidet ein gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope aus hellgelben und gelbbraunen Kugeln besteht.

18) Ammoniakflüssigkeit färbt die Lösung anfangs wenig dunkler, bringt jedoch nicht die intensive Färbung hervor, wie Kali und Natronlauge, denn erst nach langer Zeit des Stehens gewinnt hier die Lösung ein mehr röthliches Ansehen. Feste Catechugersäure mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, backt zusammen und löst sich zuletzt hellgelb auf. Lässt man diese Probe neben Schwefelsäure stehen, so vertrocknet sie nach einiger Zeit zu einem rothbraunen, gesprungenen firnissartigen Rückstand, der sich in kaltem Wasser leicht löst, mit Leimauflösung keine Fällung mehr giebt, von Essigsäure hingegen getrübt wird.

19) Kohlensaures Kali löst die feste Säure hellgelb auf, beim Stehen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung roth.

Wird die feste Säure in einer Glasröhre bei möglichstem Luftabschluss (unter Kohlensäure) erhitzt, so schmilzt sie anfangs zu einer rothgelben dünnen Flüssigkeit, welche später unter Entbindung von Wasserdämpfen sich verdickt, stark aufbläht und ein gelbliches Liquidum ausstösst, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Brenzcatechin?). Die ganze Röhre, in welcher der Versuch ausgeführt wurde, zeigt sich an ihrem leeren Theile beim Erkalten mit Prismen bedeckt.

Bei längerem Trocknen im Luftbade bei 100° C. erlitt die gepulverte Säure keine bemerkbare Veränderung. Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate, bei denen zu bemerken ist, dass Herr M. Blumenthal No. I bis IV ausgeführt und die Catechugersäure nach meinen Angaben zu diesen Analysen sich selbst dargestellt hat, während die Resultate No. V, VI und VII von mir erzielt wurden. No. I bis IV stammten von einer, No. V und VI von einer zweiten und No. VII von einer dritten Darstellung der reinen Catechugersäure, um hierdurch zu ermitteln, ob sie nach angegebenem

Verfahren von gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Die Probe No. IV war vor dem Verdampfen neben Schmelzsäure noch mit reiner Thierkohle behandelt worden, welches Verfahren jedoch weder auf die Farbe noch auf die Zusammensetzung der so dargestellten Catechugerbsäure einen Einfluss äusserte.

	I.	II.	III.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,3013	0,2602	0,3522
Gefunden CO ₂	0,6646	0,5913	0,7950
C	0,1867	0,16136	0,21763
p C.	61,964	61,975	61,800
Gefunden Wasser	0,1372	0,1066	0,1522
H	0,01523	0,01184	0,0169
p.C.	5,054	4,550	4,801

	V.	VI.	
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2830	0,4454	0,
Gefunden CO ₂	0,6454	1,0188	1,
C	0,17601	0,27785	0,
p.C.	62,197	61,965	61,
Gefunden Wasser	0,1302	0,1982	0,
H	0,01447	0,022022	0,
p.C.	5,115	4,911	4,

I—IV aus Bomb.-Catechu, V aus Gambir-Catechu

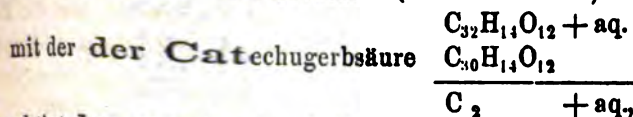
Mittel
C 61,994
H 4,669
O 33,137
100,00

Dieses Mittel führt auf die Formel C₃₀H₁₄O₁₂, wofür folgende Berechnung ergibt:

			Ger. Mittel
C ₃₀	150	62,068	61,994
H ₁₄	14	4,828	4,669
O ₁₂	96	33,104	33,137
	290	100,000	100,000

Es ist bis jetzt mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Catechugerbsäure aus der Catechusäure (Neubauer); allein die Formel der Catechugerbsäure war bis jetzt noch unbekannt und diejenige der reineren Catechusäure nicht minder, so dass eine Beziehung beider nicht zu finden war, obschon die experimentelle Beobachtung dass die Lösungen der Catechusäure nach längerem E

unter Luftzutritt durch Leimlösungen gefällt werden, obiger Ansicht Boden gab. Vergleicht man nun die von mir aufgestellte Formel der Catechusäure (dies. Journ. 105, 35)



so berechtigt das zwischen beiden Ausdrücken hervortretende Gemeinsame allerdings zu der Annahme, dass die Catechugerbsäure durch Oxydation unter Austritt von Kohlensäure und Wasser aus der Catechusäure entstehe.

Verhalten der Catechugerbsäure zu verdünnter
Schwefelsäure.

Kocht man reine Catechugerbsäure mit 2 p.C. Schwefelsäure haltendem Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit und scheidet mit der Dauer des Kochens einen dunkelbraunen in der Wärme des Wasserbades erweichenden körnigen Körper ab, dessen Menge sich beim Erkalten der Lösung vermehrte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser lange gewaschen, bis alle freie Schwefelsäure wieder entfernt war, dann erst wurde er in Weingeist gelöst, die dunkelbraune Auflösung filtrirt und im Wasserbade langsam abgedampft. Es blieb hierbei ein brauner amorpher spröder Rückstand, der sich mit Leichtigkeit zu einem hellbraunen Pulver zerreiben liess. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, zeigte dasselbe folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,3012	0,3142	0,4032
Gefunden CO ₂	0,696	0,7256	0,9260
C	0,18981	0,1979	0,2526
p.C.	63,014	62,985	62,649
Wasser	0,1292	0,1310	0,1604
H	0,01435	0,01455	0,01849
p.C.	4,764	4,634	4,585

Mittel

C 62,582

H 4,661

O 32,157

100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{26}H_{12}O_{10}$, w
stehende Berechnung ergibt:

		In 100 Th.	Mittel
C_{26}	156	62,903	62,882
H_{12}	12	4,838	4,661
O_{10}	80	32,259	32,457
	248	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechugerbsäure
dieser letzteren =

$$\frac{C_{30}H_{14}O_{12}}{C_{26}H_{12}O_{10}} \\ \frac{C_4 H_2 O_2}{C_4 H_2 O_2}$$

so wäre dieser letztere Körper unter Austritt von Kohlenstoff
und Wasser aus der Catechugerbsäure entstanden. Eine
ständige Umwandlung der Catechugerbsäure bei einer
Fäulnissäure von angegebener Stärke, ist schwierig zu
denn in dem Filtrate konnte immer noch Gerbsäure
nachgewiesen werden. Desshalb konnte auch angeführte
immer wieder gewonnen werden, wenn die erkaltete
der ersten Kochung filtrirt und dann längere Zeit im
Ersatz des verdunstenden Wassers von Neuem erhitzt
Eine Bildung von Zucker konnte dabei nicht beobachtet
werden. Der Körper löst sich in Kalilauge mit gelber
Farbe und wird bei Zusatz von Essigsäure in concentrirter
Lösung unverändert als Gallerte gefällt.

Die Catechugerbsäure hält sich kalt an der Luft
unverändert, denn wässrige Lösungen der reinen Säure
trübten sich beim offenen Stehen an der Luft nicht und
selten ebensowenig ihre Farbe. Nur die minder concentrirte
giebt beim Stehen in Lösung hellgelbe flockige Ausfällungen
an oder ihre concentrirte Lösungen geben denselben
Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser. In diesem
sich schon die feste Säure in Wasser nicht völlig
Ein Gehalt von Kalk oder Alkali begünstigt das Trüben
und man erhält aus solchen Auflösungen eine feste Masse
beim Verdunsten neben Schwefelsäure, die braunrothe
trübe Stücke darstellt und beim Zerreiben ein mehr oder
weniger feines Pulver liefert, welches auf nachstehende Zusammen-
führung:

	L.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2328	0,3284
Gefunden CO ₂	0,5152	0,7272
C	0,140509	0,19832
p.C.	60,356	60,389
Gefunden Wasser	0,1010	0,1390
H	0,01122	0,01544
p.C.	4,819	4,701

Mittel
C 60,372
H 4,760
O 34,868
100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich der Formel C₂₈H₁₄O₁₂, wie nachstehende Zusammenstellung ergibt:

	In 100 Th.	Gef.
C ₂₈	168	60,432
H ₁₄	14	5,036
O ₁₂	96	34,532
	278	100,000

Dieser Körper steht somit in naher Beziehung zu Catechugersäure und scheint ihr nächstes Spaltungsproduct zu sein. Derselbe Körper findet sich im Catechu in grösserer Menge und erschwert die Reindarstellung der Catechugersäure. Er folgt der letzteren bei der Bereitung gerne, wenn eine grössere Menge von Alkohol zur Anwendung kam, als zur Lösung nothwendig oder wenn der Aether in zu geringer Menge zu seiner Abscheidung zur weingeistigen Lösung hinzugefügt wurde. Durch Salz- oder Schwefelsäure wird er in concentrirter wässriger Lösung als braunrothe zähe lange klebrige Masse gefällt, die zuletzt zu einer spröden, leicht zerreiblichen kastanienbraunen amorphen harzartigen glänzenden Substanz austrocknet. Von Wasser wird die ausgegetrocknete Masse nach und nach wieder unter bräunlicher Färbung gelöst, diese Lösungen geben mit Eisenchlorid grünliche Flüssigkeiten, mit essigsaurem Eisenchlorid blauschwarze Fällungen. Wir kommen auf fraglichen Körper bei der Untersuchung der Aetherfällung zurück.

Die gefärbten Auflösungen der Catechugersäure werden durch geschwellte thierische Haut vollständig entfärbt und

erscheinen wasserhell ohne jeglichen Bodensatz; die Haut ihrerseits nimmt erst an der Oberfläche eine rothbraune Farbe an, die zuletzt das ganze Innere durchzieht und verwandelt sich in festes Leder. Um zu ermitteln, wie stark die Aufnahme an Gerbstoff ist, wurden Stücke gereinigter Blöße neben Schwefelsäure längere Zeit ausgetrocknet, gewogen und darauf in mit Essigsäure angesäuertem Wasser 36 Stunden lang zum Schwellen gebracht. Die einzelnen so zubereiteten Stücke wurden erst mit schwachen Lösungen der Catechugersäure übergossen und immer nach deren Verschwinden mit stärkeren aufsteigend fortgefahren und endlich lange Zeit mit einer starken Auflösung in Berührung gelassen. Dann wurden die so dargestellten Lederproben mit Wasser gewaschen und so lange neben Schwefelsäure ausgetrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu ermitteln war. So wurde gefunden, dass 1 Th. Haut 1,14 Th. von diesem Gerbstoff aufnimmt.

Untersuchung von B.

Der mit Aether entstandene Niederschlag wurde mit Aether abgewaschen, der anhängende Aether verdunstet, darauf der Rückstand wieder in wenig Weingeist gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Diese zweite Fällung wurde nun mit grösseren Mengen von Wasser ausgekocht und das Aufgelöste von dem Unlöslichen durch Filtration getrennt. Die gelbbraune Auflösung schied nach einiger Zeit röthlichgelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. In Weingeist von 90 p.C. lösten sich dieselben unter gelbrother Färbung des Lösungsmittels und gaben beim langsamen Verdunsten im Wasserbade einen gelbrothen gummiartigen Rückstand, der zerrieben ein röthliches Pulver lieferte, welches nach dem Trocknen in Wasser minder löslich war. Sie führten zu nachstehender Zusammensetzung:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2350	0,2042
Gefunden CO ₂	0,5236	0,4530
C	0,14265	0,12354
p.C.	60,765	60,499

	I.	II.
Gefunden Wasser	0,1014	0,0840
H	0,011266	0,00933
p.C.	4,794	4,569
Mittel		
C	60,632	
H	4,691	
O	34,667	
	100,000	

Diese Zusammensetzung führt nahe zu folgender Formel:
 $C_{25}H_{12}O_{12}$, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{25}	169	60,569	60,632
H_{12}	12	4,349	4,681
O_{12}	96	34,782	34,687
	276	100,000	100,000

Mit Aetzkali färbt sich die Lösung violett bei Luftzutritt, ebenso das suspendirte Pulver und letzteres löst sich dann mit hochrother bis braunrother Farbe auf.

Der in heissem Wasser unlösliche Theil wurde nach dem Trocknen mit grossen Mengen 90pctg. Alkohols nach und nach ausgekocht, bis derselbe vollständig ungefärbt ablief. Es entstand eine gelbrothe weingeistige Lösung und ungelöst blieb ein brauner gallertartiger Rückstand. Die alkoholische Lösung gab bei langsamem Verdampfen im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand, der zerrieben wieder ein kaffeebraunes bis braunrothes Pulver darstellte. Alle diese Körper haben in der Farbe eine grosse Aehnlichkeit mit einander. Die Analyse dieser Substanz führte auf nachstehende Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2586	0,2698
Gefunden CO_2	0,5718	0,5970
C	0,1559	0,16281
p.C.	60,287	60,344
Gefunden Wasser	0,1148	0,1222
H	0,01275	0,01358
p.C.	4,930	5,033
Mittel		
C	60,315	
H	4,981	
O	34,704	
	100,000	

Diese Zusammensetzung entspricht genauer als der fr
schon in dem wässerigen Theile gefundenen Formel $C_{25}H_{14}O_{13}$
wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{25}	168	60,431	60,315
H_{14}	14	5,036	4,981
O_{13}	96	34,533	34,704
	278	100,000	100,000

Auch dieser Körper löst sich anfangs in alkalischen
Lösungsmitteln mit rother Farbe auf, diese Auflösungen neh
jedoch beim Stehen bald einen mehr bräunlichen Ton
Kohlensaures Kali wirkt langsamer wie Aetzkali, lässt je
die Farbe der Auflösung reiner und dauernder hervort
und lässt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gal
Der mit grösseren Mengen kochenden Weingeistes behan
angeführte unlösliche Rückstand wurde auf Leinwand ge
melt, mit Weingeist abgewaschen, scharf ausgepresst
dann neben Schwefelsäure getrocknet. Er stellte tro
eine kastanienbraune feste harzähnliche Masse dar, die
leicht zu einem kaffeebraunen Pulver zerreiben liess.
100° C. getrocknet führte dieselbe zu folgender Zusam
setzung

	I.	II.
Genommen Substanz	0,2750	0,2751
Gefunden CO_2	0,6132	0,6141
C	0,16723	0,16748
p.C.	60,810	60,880
Gefunden Wasser	0,12250	0,1196
H	0,01361	0,01329
p.C.	4,950	4,830
Mittel		
C	60,845	
H	4,890	
O	34,265	
	100,000	

Diese Zusammensetzung nähert sich am nächsten
Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt

			Gef.
C_{24}	144	61,016	60,845
H_{12}	12	5,084	4,890
O_{10}	80	33,900	34,265
	236	100,000	100,000

Das Verhalten der vorhergehenden Substanz zu kohlensaurem Kali, nämlich die Röthung, welche ihre Lösungen in diesem Lösungsmittel bei freiem Luftzutritt annehmen, so wie andererseits die Unlöslichkeit der letzteren Substanz in Wein- oder Aether, geben der Vermuthung Raum, dass in diesem Niederschlag mit Aether vorzugsweise die Stoffe enthalten sind, so Svanberg als Rubin und Japonsäure bezeichnete. Da die Svanberg diese Stoffe aus der Catechusäure darstellte, und ich sie aus dem Catechu gewann, so ist der Schluss wahrscheinlich nicht unzulässig: dass die den Catechu zum grössten Theile zusammensetzenden Körper in der Abstammung von der Catechusäure zurückführen lassen und sind die sich gegen dieselben Formeln zu dieser Ansicht gewiss keine gezwungenen Ausdrücke. Das Verhalten der Catechusäure zu Oxygenmitteln leiht diesem Schlusse eine weitere Stütze, da jedoch wegen Mangel an Material diese Untersuchungen nicht vollendet sind, so kann ich dieselben erst in einer späteren Mittheilung geben. Da diese Körper nach der Fällung mit Aether in Wasser und Weingeist theils schwer, theils unlöslich sind, während sie doch vor der Fällung von beiden Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, so scheint an ihrer leichteren Lösung in beiden genannten Verflüssigungsmitteln die Catechugersäure selbst einen wesentlichen Antheil zu nehmen. Die Schwer- oder Unlöslichkeit hat jedoch nur für den Fall ihre Geltung, dass der Niederschlag mit Aether frei ist von Kalk und Alkali, denn in letzterem Falle wird er schon von wenig Wasser mit gelbrother Farbe verflüssigt und scheidet erst bei Zusatz von Salzsäure den allergrössten Theil des Aufgelösten aus.

Bei Mittheilung über die Zusammensetzung der Catechusäure führte ich auch die Bildung des Catechuretins aus dieser Säure durch Erhitzen mit Salzsäure im Kohlensäurestromen an und gab die Formel für das Catechuretin: $C_{28}H_{12}O_{10}$.

Vergleicht man nun diese Formel mit den Ausdrücken, welche für die Körper des Aetherniederschlags erzielt wurden, so stellt sich mit zweien derselben eine Beziehung zum Catechuretin heraus, da sie sich von diesem nur durch einen Gehalt an Wasser oder Sauerstoff unterscheiden, so dass sie sich

als Hydrat und Oxyd des Catechuretins bezeichnen laßte. Dem in Weingeist unlöslichen Stoff lege ich die von Sieberg gewählte Bezeichnung bei und nenne ihn Japoninsäure. Auf diese Weise würde diese Aufstellung ergeben:

Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{25}H_{12}O_{12}$,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

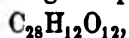
Untersuchung von A.

Der bei der anfänglichen Extraction des Catechu-Pulvers mit Weingeist unlösliche oder schwerlösliche Rückstand, welcher vorzugsweise die Kalk- und Alkaliverbindungen enthielt, wurde mit Schwefelsäure haltendem Weingeist übergossen und längere Zeit mit diesem unter häufigem Umrühren kalt in Berührung gelassen. Der Weingeist nahm eine tiefbraunrothe Farbe an, während zugleich ein gewisser weisser unlöslicher Rückstand blieb. Bei diesem Zeitpunkt wurde filtrirt und der Rückstand gut mit reinem Weingeist abgewaschen. Das tiefbraunroth gefärbte weingeistige Filtrat wurde mit einem schwachen Ueberschusse von neuem kohlensauren Bleioxyd längere Zeit geschüttelt, nach Entfernung der Schwefelsäure filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wieder filtrirt und von dieser Lösung der Weingeist abdestillirt. Der hier bleibende Rückstand mit kaltem Wasser übergossen, zeigte sich in fast vollständig unlöslich. Er wurde nun mit grösserer Menge destillirten Wassers ausgekocht und zwar so lange, bis ablaufenden Tropfen gelblich gefärbt erschienen; worauf ein braunschwarzes, in der Kälte sprödes harzähnliches körniges Sediment blieb. Das gelbbraune heisse in dem Kolben gesammelte Filtrat wurde bei Luftabschluss während der Abkühlung überlassen. Es schieden sich nach längerer Zeit gelbweisse Flocken in reicher Menge ab. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wurde darauf mit 90proctg. Weingeist genommen, in welchem er sich leicht löste und das Fil-

Wasserbade bei mässiger Wärme verdunstet. Es blieb wieder ein gummiähnlicher glänzender Rückstand, welcher zerrieben ein kaffeebraunes Pulver darstellte. Bei 100° C. getrocknet, zeigte sich dasselbe von folgender Zusammensetzung:

Genommen Substanz	0,300
Gefunden CO ₂	0,6699
C	0,15242
p.C.	60,806
Gefunden Wasser	0,1200
H	0,01333
p.C.	4,443

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel



wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Ger.
C ₂₈	168	60,869	60,806
H ₁₂	12	4,349	4,443
O ₁₂	96	34,782	34,751
	276	100,000	100,000

Hier findet sich also noch derselbe Körper, welcher bereits in dem Aetherniederschlage festgestellt wurde und dem wir den Namen Oxycatechuretin beilegen.

Der in kochendem Wasser hier unlöslich gebliebene dunkelbraune Körper löste sich in Weingeist mit dunkelbrauner Färbung und die Flüssigkeit liess beim Verdunsten des Lösungsmittels im Wasserbade einen fast schwarzen glänzenden spröden Rückstand, der zerrieben ein tief braunes chocoladefarbenes Pulver darstellte, welches bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung ergab:

	I.	II.
Genommen Substanz	0,3572	0,2670
Gefunden CO ₂	0,9009	0,5976
C	0,2194	0,16298
p.C.	61,142	61,041
Gefunden Wasser	0,1454	0,1072
H	0,01615	0,01191
p.C.	4,521	4,460

Mittel
C 61,091
H 4,490
O 34,419
100,000

Dieser Zusammensetzung entspricht am nächsten die Formel $C_{26}H_{11}O_{11}$ oder $C_{26}H_{10}O_{10} + aq.$, wie nachstehende Berechnung ergibt:

			Ger.
C_{26}	156	61,176	61,091
H_{11}	11	4,313*	4,490
O_{11}	88	34,511	34,419
	255	100,000	100,000

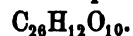
Bei 100° C. dauernd erhitzt, bleibt das Gewicht constant, erhitzt man hingegen die Probe auf 145° C. lange, als noch Differenzen in den Wägungen sich zeigen, so findet ein Wasserverlust statt und es wurde nachfolgendes Resultat erhalten:

Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,4798 Grm.
Nach dem Trocknen bei 145° C.	0,4648 "
Differenz	0,0150 "
p.C.	3,126 "

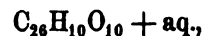
Bei der Formel $C_{26}H_{10}O_{10} + aq.$ würde sich bei 100° C. der Wassergehalt ergeben:

			Ger.
C_{26}	156	61,176	—
H_{10}	10	3,922	—
O_{10}	80	31,373	—
aq.	9	3,529	3,126
	255	100,000	

Bei der Behandlung der Catechugerbsäure mit konzentrierter Schwefelsäure wurde ein Körper erhalten von der Formel



Vergleicht man diese mit dem letzteren Ausdruck



so unterscheidet sich das erstere von diesem nur durch den Mehrgehalt von H_2 und $aq.$ Ich nenne diesen einstweilen *Mimotannäretin*, jenen hingegen *Mimohydroretin*.

Es wurde angeführt, dass bei der Behandlung des Catechus mit Schwefelsäure ein Körper entstand, den ich A nannte. Dieser bestand aus einem unlöslichen gelblichweissen Körper, welcher durch Waschen mit schwefelsaurem Kalk und Alkali unreinigt wurde. Er stellte getrocknet fast weisse poröse Stücke dar, welche in Wasser mit hellgelber Farbe auflösten und bei Zugabe von Alkohol zu einem gelben Niederschlag wurden.

Alkohol aus der wässrigen Auflösung wieder gallertartig schleimig, ähnlich einer Gummifällung unter gleicher Bedingung, sich ausschied. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte aus ihm kein krystallisirbarer Zucker gewonnen werden, obschon die so behandelte Lösung die alkalische Kupferlösung reducirte. Es gelang mir bis jetzt nicht, diesen Körper so zu reinigen, dass ich ihn einer eingehenderen Untersuchung unterziehen konnte. Er wurde zwar durch neutrales essigsäures Bleioxyd zum grösseren Theile gelbweiss gefällt, allein diese Fällungen sind so schwer zu filtriren, dass sie selbst bei Anwendung des besten Papiers entweder kaum rein zu sammeln sind oder das Filtrat doch stets trüb durchs Filter geht. Schon Berzelius erwähnt dieser Eigenschaft beim Catechu resp. bei der Catechugersäure (Bd. VI).

Alle Catechusorten hinterlassen beim Verbrennen eine Asche, bestehend zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali und Natron und zwar schwankend zwischen 4—6 p.C. Der Gambir-Catechu löst sich in kaltem Wasser unter Zurücklassung einer mehr weissen erdigen catechinhaltigen Masse, der Bomb.-Catechu hingegen giebt mehr einen braunen oft schon bei mässiger Wärme schmelzenden harzartigen Rückstand, welcher der Reindarstellung von Catechusäure in Betreff der Filtration viel grössere Schwierigkeiten entgegenbringt, als der Gambir-Catechu. — Runge erwähnt (Berz. Bd. VI), dass man beim Schütteln einer wässrigen Catechuauflösung mit Aether beim Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels gelbliche Körner, einer mit Gersäure verbundenen Base, erhalte. Ich muss diese Angaben vorzugsweise für den Gambir-Catechu bestätigen, wenn schon ich mir über die Zusammensetzung dieses Körpers noch keinen festen Ausspruch erlaube. Auffallend ist die Erscheinung, dass die nach dem Schütteln der Catechuauflösung mit Aether in der Ruhe sich klärende Aetherschichte bei durchfallendem Lichte eine gelbliche bis bräunlichgelbe Farbe hat, während sie bei auffallendem Lichte prachtvoll smaragdgrün erscheint. Auch der beim Verdunsten bleibende Rückstand hat feucht eine gelbliche bis gelblich-

grünliche Farbe. Ich bin diesem Körper in geringerem Grade weiter begegnet, als die ätherische Lösung der von den Körpern getrennten Catechugersäure nach Mittheilung destillirt und der Rückstand mit Wasser übergossen. Anfangs meist klar, beim Vermischen mit Wasser schied sich meist nach mehreren Stunden erst ein citronengelbes Pulver ab, oft deutlich krystallinisch, oft mehr flockig, das unter dem Mikroskope aus kleinen gelben Prismen bestand. In heissem Wasser war dasselbe ganz unlöslich, jedoch von kaltem Weingeist ziemlich leicht unter Lösung des Lösungsmittels aufgenommen. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich wieder als hellgelbes Pulver aus. Unter Gelbfärbung in Auflösung wird es auch von Aetzkali aufgenommen. Einleiten von Kohlensäure entfärbt sich fast die Auflösung und lässt ein gelbes Pulver fallen, welches nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Salzsäure schwefelgelb stalle giebt. Eisenchlorid färbt die weingeistige Auflösung olivenfarbig unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlages, essigsaures Eisenoxyd giebt einen schwarzbraunen Niederschlag. Mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd entsteht in der alkoholischen Auflösung ein gelber flockiger Niederschlag, oft nur eine gelbliche bis röthliche Fällung. Beim schwachen Erhitzen schmilzt die Masse zu einer gelbbraunen Flüssigkeit mit Ausstossung eines gelblichweissen Dampfes, welches entfernt von der Probe zu einem gelblichweissen Anhydrid dichtet. Die nach dem Erkalten erstarrten Tropfen der erhitzten Probe besaßen unter dem Mikroskope krystalline Structur. Leider waren die selbst aus grösseren Mengen Catechu bis jetzt gewonnenen Mengen zu gering, um den Körper einer weiteren Prüfung unterziehen zu können. Die Farbenerscheinung der ätherischen Lösung liess mich nicht den Körper für Moringerbsäure halten, wogegen die Schwerlöslichkeit in kaltem und kochendem Wasser auch für Morin stimmen die Erscheinungen nicht.

Zum Schlusse vorliegender Arbeit gebe ich eine Zusammenstellung der durch die Analyse erlangten Resultate.

aus welcher ersichtlich sein soll, ob die Ansicht gerechtfertigt erscheint dass die Catechusäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen den Catechu des Handels zusammensetzenden Stoffe bildet.

Catechusäure,	$C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$
Catechugerbsäure,	$C_{30}H_{14}O_{12}$
Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$
Mimotannihydroretin,	$C_{26}H_{12}O_{10}$
Mimotanniretin,	$C_{26}H_{10}O_{10} + aq.$
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$

XVI.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren).

Von

W. Stein.

Seit längerer Zeit damit beschäftigt, eine Methode zur Erkennung und Unterscheidung der Farben auf der Faser zu finden, hatte ich zwar im Allgemeinen ganz befriedigende Resultate erhalten, deren Veröffentlichung später erfolgen wird; es gelang mir jedoch nicht, Quercitrongelb von Beeren-gelb mit Sicherheit zu unterscheiden. Diess veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung der Rhamnusfarbstoffe, deren ersten Theil ich hier mittheile.

Um den Stand dieser Angelegenheit übersichtlich darzulegen, gestatte ich mir, einen geschichtlichen Ueberblick vorzuschicken, den ich so vollständig zu machen suche, als es mir möglich ist.

Der Erste, welcher die Darstellung eines Rhamnusfarbstoffs versuchte, scheint Fleury gewesen zu sein (dis. Journ. 26, 226). Er allein arbeitete mit frischen Beeren, deren Saft er auspresste, während er durch Auskochen des Pressrückstands mit Wasser etc. einen Farbstoff erhielt, dem er den

Namen *Rhamnin* beilegte. Eine Analyse hat er dargestellt, und was er über dessen Eigenschaften sagt, stimmt mit keinem der später von anderen dargestellten Rhamninen vollständig überein, lässt jedoch die grösste Aehnlichkeit dem Rhamnetin Gellatly's erkennen.

Nach Fleury hat Kane (Phil. Magazine [3], t. 37) die persischen Beeren, jedoch, wie alle Späteren, in unreifen Zustände, untersucht. Er hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel zwei in ihrem Aussehen verschiedene Sorten derselben vorkommen, wovon er die einen von „olivengrüner“ Farbe für unreife, die anderen von „dunkelbrauner“ Farbe für reife Beeren hält. Die letzteren enthalten vornehmlich nur einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Farbstoff, welcher „extractartig“ und „olivengrün“ und den er deshalb *Xanthorhamnin* nennt. In dem unreifen Fruchtsaft ist zwar das *Xanthorhamnin* ebenfalls vorhanden, neben demselben kommt jedoch noch ein zweiter, in Wasser unlöslicher, in Aether und kochendem Alkohol leicht löslicher Farbstoff vor, welcher wegen seiner goldgelben Farbe *Chrysorhamnin* genannt wurde. Das *Chrysorhamnin* kann in *Xanthorhamnin* übergehen, wenn es unter Luftzutritt mit Wasser gekocht und Alles zur Trockenheit verdampft wird. Kane zog diesen Weg der Darstellung demjenigen der unreifen braunen Beeren vor. Seine Analysen lieferten ihm folgende Zahlen für

	Chrysorhamnin		Xanthorhamnin
	1.	2.	
C	58,23	57,81	52,55
H	4,77	4,64	5,15

Die Abwesenheit des *Chrysorhamnins* in den unreifen Beeren bestätigten Binswanger und Winkler (Jahrb. Chem. 1849, p. 488). Diese, auch meine eigene Untersuchung festgestellte Thatsache ist später nicht hinreichend beachtet worden zu sein.

Gellatly nämlich (Chem. Centralbl. 1858, p. 47) welcher später über diesen Gegenstand arbeitete, führt an, dass er durch Ausziehen der Beeren mit Aether kein *Chrysorhamnin*

nin, sondern nur ein grünes Harz erhalten habe. Alkohol dagegen zog eine leicht in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche fast geschmacklos, in Wasser löslich, aber unlöslich in Aether war. Aus ihrer wässerigen Lösung konnte sie nicht wieder in Krystallen abgeschieden werden. Die lufttrockene Substanz enthielt 14,36 bis 14,58 p.C. Wasser, die bei 100° C. getrocknete C 52,10, H 5,78. Da sie sonach mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit und Farbe sich von dem Xanthorhamnin Kane's nicht unterschied, be- hielt er für sie den Namen Xanthorhamnin bei.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte er dieselbe in „Traubenzucker“ und „Rhamnetin“, welches letztere fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und in 100 Th. C 59,40, H 4,38 enthielt.

Es scheint nach dem Allen, dass Gellatly diejenige Art von Beeren unter den Händen hatte, welche Kane als „reife“ bezeichnet. Die Erscheinung, welche er beim Extrahiren mit Aether beobachtete, habe auch ich wahrgenommen, mit dem Unterschiede jedoch, dass der grüne Körper kein Harz, sondern ein Fett war, welches durch Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat sich verseifen liess und Glycerin lieferte.

Um die zwischen den Angaben Kane's und Gellatly's bestehenden Widersprüche aufzuklären, liess Bolley Versuche anstellen (Polyt. Centralbl. 1860, p. 1125), bei welchen durch Extraction der Beeren mit Aether etc. ein Körper erhalten wurde, welcher in 100 Th. enthielt:

	1.	2.
C	58,87	60,239
H	4,66	4,180

Ueberdiess zeigte derselbe ein mit dem Quercetin ganz übereinstimmendes Verhalten gegen Blei- und Silberlösungen. Aus dem früher Angeführten lässt sich schliessen, dass die zu diesen Versuchen verwendeten Beeren von der Art waren, welche Kane als „unreife“ oder „olivenfarbige“ bezeichnet.

Später haben noch Ortlieb, Lefort und Schützenberger über die Persischen Beeren gearbeitet. Ortlieb (Bulletin de la société industrielle de Mulhouse t. 30, p. 16)

hat drei Farbstoffe unterschieden, die er *Oxyrhamninhydrat* und *Rhamnin* nennt. Er führt jedoch nur über deren Eigenschaften an und hat dieselben bei Analyse bei 140° C. getrocknet, weshalb seine Zahlen denen der übrigen Autoren nicht wohl vergleichbar sind.

Lefort (Compt. rend. t. 63, p. 840 u. 1081) findet, dass es zwei isomere Rhamninfarbstoffe gebe, wovon der eine, „*Rhamnegin*“, in Wasser löslich, der andere, „*Rhamnin*“, unlöslich sei. Für beide stellt er, ohne Angabe seiner analytischen Resultate, die Formel $C_{12}H_6O_5 \cdot 2HO$ auf. Das *Rhamnegin* soll durch Lösen in concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und eine gewisse Anzahl anderer Salze (die nicht näher bezeichnet sind) in Rhamnin übergehen. Nach seiner Ansicht bildet sich in den Beeren das Rhamnegin früher als das Rhamnin, und beim Färben verbindet sich das erstere mit der Faser.

Schützenberger endlich sagt in seinem Traité des matières colorantes t. 2, p. 444, er habe mit Bertéle Rhamnetin Gellatly's studirt, und gefunden, dass es mit Kalihydrat zusammen geschmolzen, wie Quercetin verhalte. Er stellt für dasselbe die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ auf.

Die im Vorstehenden angeführten Arbeiten lassen erkennen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeeren, mindestens zwei verschiedene Arten von Rhamnusfarbstoffen giebt. Ob die Verschiedenheit der Beeren durch einen verschiedenen Grad der Reife bedingt ist oder durch die Anwesenheit von verschiedenen Rhamnusarten, lässt sich mit Sicherheit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

Die Existenz zweier Farbstoffe ist durch die Resultate der vorliegenden Untersuchungen bestätigt, und man kann wohl annehmen, dass Fleury's und Lefort's Rhamnetin, Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Rhamnetin derselbe Körper in verschiedenen Graden der Reinheit bedeuten. Das selbe gilt, glaube ich, von Gellatly's Xanthorhamnin, Lefort's Rhamnegin; dagegen halte ich Kane's Rhamnin nicht für übereinstimmend mit dem Xanthorhamnin von Gellatly, wie ich später noch darzuthun Gelegenheit haben werde. Drei verschiedene Farbstoffe hat bis jetzt

Ortlieb noch Niemand beobachtet, und über die Beziehungen der unzweifelhaft vorhandenen beiden sind die Angaben sehr widersprechend. Kane glaubt, wie schon angeführt, dass das Xanthorhamnin aus dem Chrysorhamnin entstehe; Gelatly hat das letztere durch Spaltung des ersteren erhalten, und Lefort hält beide für isomer und das Rhamnegin ohne Spaltung in Rhamnin überführbar. Endlich ist es noch zweifelhaft, ob das Rhamnetin identisch mit Quercetin ist, mit welchem es allerdings wenigstens sehr grosse Aehnlichkeit hat; dass Xanthorhamnin mit Quercitrin nicht identisch sein kann, ist wohl klar.

Durch die vorliegende Arbeit hoffe ich zur Lösung wenigstens der wichtigsten Zweifel beizutragen. Ich habe zu derselben Beeren verwendet, welche zu den olivengrünen gehören und beim Zerstossen ein Pulver von angenehm grünlich-gelber Farbe lieferten. Durch blosses Anrühren desselben mit Wasser und Durchseihen durch Gaze konnte daraus rohes Rhamnetin in ziemlicher Menge erhalten werden. Für meinen Zweck habe ich indessen von dieser Art der Darstellung abgesehen, da es mir wünschenswerth war, so Viel als möglich von den chemischen Bestandtheilen der Beeren zu isoliren.

Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet, und dadurch nicht weniger als 2 p.C. eines schmierigen Fettes erhalten, welches mit dem aus braunen Beeren gewonnenen, oben erwähnten, identisch zu sein schien. Die weitere Behandlung war eine doppelte: Ein Theil der Beeren wurde hinter einander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochen durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt u. s. w. Ein anderer Theil dagegen wurde in einem Verdrängungsapparate zuerst mit Weingeist von 80 p.C., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Auf diese Weise gelangte ich dahin, folgende Stoffe in mehr oder weniger reinem Zustande aus den Beeren abzuscheiden: den in Wasser löslichen Farbstoff, der zweckmässig *Rhamnin* genannt werden kann; den in Wasser unlöslichen Farbstoff, das *Rhamnetin*; einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den ich als *Rhamningerbstoff* bezeichnen will; eine stickstoffhaltige

Verbindung, die ihrer Eigenschaften wegen *Rhamnin* heißen kann; einen gummiartigen Körper, *Rhamnusgummi*. Letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem *Samaritanin*, welches bei der Spaltung des *Rhamnins* entsteht.

Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Versetzt man diese in kleinen Portionen mit absolutem Alkohol, so entsteht zuerst eine Trübung, welche nach einiger Zeit als schmieriger, fast leimartiger, schwarzbrauner Niederschlag fest an den Wänden des Gefäßes auf dem Boden des Gefäßes sich absetzt. Er besteht aus dem *Rhamningummi* mit wenig *Rhamnin*. Bringt man zu der zugefügten Portion Alkohol keine Trübung mehr beobachtet, tritt eine solche auf Zusatz von Aether ein. Alle Trübungen verwandelt sich beim Umrühren oder Schütteln schnell in käseartige Flocken von rein gelber Farbe, die noch nicht völlig reinem *Rhamnin* bestehen. In der alkoholischen weingeistigen Flüssigkeit bleibt noch eine geringe Menge davon neben Gerbstoff gelöst.

Das durch Aether, wie eben bemerkt, abgetrennte *Rhamnin* war amorph; beim Auswaschen mit Aether möglichst rasch geschehen muss, wenn man ein schön parat erhalten will, zogen sich die Flocken auffallend zusammen, und beim raschen Trocknen im Vacuum erhielt man eine schön goldgelbe Masse von der schwammigen Beschaffenheit des Tannins. Auf dem Filter zerfloss ein Theil derselben und zog sich, wie Fett, in das Papier. Ein solches Zerfließen fand stellenweise auch beim Trocknen im Vacuum statt, langsamen Eintrocknen in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das *Rhamnin* hinterließ dabei eine käseartige Masse, wie sie stets aus schwach weingeistiger wässriger Lösung erhalten wurde.

Krystallisirt konnte ich es nur durch ganz langwillige Verdunstung der alkoholischen Lösung oder portionenweisen Zusatz von Aether zu einer solchen in Zwischenräumen erhalten. Unter dem Mikroskop erschienen die so erhaltenen Krystalle als dünne Nadeln; ihr Colorit war theils blassgelb, theils goldgelb. Selbst durch eine halbe Behandlung auf gleiche Weise war es mir nicht

das Rhamnin vollkommen stickstofffrei zu erhalten; die Proben enthielten davon bis zu 0,8 p.C., obgleich sie rein aussahen.

In Wasser, Weingeist und Essigsäurehydrat ist das Rhamnin bei jeder Temperatur, in absolutem Alkohol nur leicht löslich; daher tritt eine Fällung ein, wenn allzu verdünnten weingeistigen Lösung abgemischt wird. Dabei schmolz es, wie auch bemerkt hat und die Flüssigkeit sättigte sich stark, dass sie nach dem Erkalten erstarrte. Das Ausgiedene war jedoch nicht krystallisirt, sondern bestand, unter dem Mikroskop gesehen, aus sphärischen, den Hefen ähnlichen Körperchen. Auch in einem Gemische von Aether und Alkohol ist das Rhamnin nicht unlöslich; dagegen wird es kaum von reinem Aether und von Chloroform gelöst.

Das möglichst gereinigte Rhamnin besitzt nur einen schwachen Geschmack, während das weniger reine deutlich süßlich-bitter schmeckt.

Die wässrige Lösung besitzt eine schön goldgelbe Farbe, welche ebenso wie die der weingeistigen bei längerem Stehen in Braun übergeht. Sie wird nicht gefällt durch essigsaures Kupferoxyd, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, essigsaures Zinkoxyd, essigsäure und schwefelsäure Thonerde (die Farbe wird intensiver gelb ohne Dichroismus), Zinnchlorür und Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Leimlösung, Barytlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich vorübergehend ein aromatischer Geruch und die Flüssigkeit trübt sich. Beim Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag und beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber mit lichtgrauer Farbe und geringem Spiegel reducirt, ohne dass die Flüssigkeit eine auffällige Färbung annimmt. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen durch das möglichst gereinigte Rhamnin nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme und im Ueberschusse angewendet, das Rhamnin der Lösung ziemlich vollständig.

Die Lösung in Weingeist von 80 p.C. ist weniger intensiv gefärbt als die wässrige und wird von den Bleisalzen bei

gewöhnlicher Temperatur schön und rein gelb (mit einem Stich ins Orange) gefällt. Gegen essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich in der Hauptsache wie die wässrige Lösung; doch ist der Silberniederschlag dunkler und ohne Spiegel.

Eisenchlorid färbt die Lösungen tief olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung (auch übermangansaures Kali) schön und tief dunkelgrün. Ueberschuss dieser Reagentien färbt braunroth; die Lösungen derselben müssen deesshalb sehr verdünnt genommen werden. Das Verhalten gegen diese Reagentien ist indessen nicht charakteristisch für das Rhamnin, da alle Glieder der Melingruppe (das Morin eingeschlossen) in ähnlicher Weise verändert werden und dabei nur gradweise Verschiedenheiten zeigen.

Weder schwefelsaures Natron, noch Chlornatrium, noch verdünnte Schwefelsäure bringen in der wässrigen Lösung eine Fällung hervor. Dagegen ist das Rhamnin spaltbar durch Säuren und durch das erwähnte Rhamniferment; Emulsion und Malzaufguss sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, in kurzer Zeit beim Erwärmen. Eine Lösung des Rhamnins in concentrirter Schwefelsäure erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit dieselbe Veränderung. Der Vorgang eines Spaltungsprocesses hierbei ist dadurch erkennbar, dass neben dem ausgeschiedenen unlöslichen Rhamnetin in der Lösung sich ein gummiartiger Körper befindet, welcher beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässrigen Lösung entweder gar nicht oder doch nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat jedoch in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamniferment oder von einem wässrigen Aufguss der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin, Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet, und es erklärt sich, wesshalb die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen.

Zugleich ist damit aber auch das Mittel angedeutet, durch welches man dieselben nutzbar machen kann. Uebrigens scheinen die Glukoside überhaupt sich schwieriger mit der Faser zu verbinden, als ihre analogen Spaltungskörper; denn auch mit der Ruberythrinsäure hat Rochleder dieselbe Erfahrung gemacht und mit dem Glukosid des Safrans verhält es sich, wie ich mich überzeugt habe, ebenso.

Mit der nun auch durch meine Untersuchung bestätigten Spaltbarkeit des Rhamnins stehen die Angaben von Kane und Lefort in Widerspruch. Denn wenn auch eine Isomerie des Rhamnins mit dem Rhamnetin nicht unmöglich wäre, so ist es doch kaum begreiflich, wie letzteres durch Kochen mit Wasser unter Luftzutritt wieder in das Glukosid verwandelt werden sollte. Durch Behandlung möglichst gereinigten Rhamnins auf die von Kane am angeführten Orte angegebene Weise habe ich denn auch bei wiederholten Versuchen kein Rhamnin erhalten. Vielleicht findet man aber in den folgenden, von mir gemachten Beobachtungen eine wahrscheinliche Erklärung. Als ich nämlich unvollständig gereinigtes Rhamnetin auf gleiche Weise behandelte, erhielt ich einen Rückstand, welcher theilweise in Wasser löslich war. Die Lösung hinterliess auch nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher das Ansehen von Kane's Xanthorhamnin hatte. Die Zusammensetzung zeigte damit eine nahe Uebereinstimmung. 0,140, bei 100° getrocknet, lieferten: Asche 0,01, welche stark alkalisch reagirte, 0,283 CO₂ und 0,0855 Wasser, entsprechend C 52,9 und H 6,4 p.C. Seine Eigenschaften aber waren nicht die des Rhamnins. Die wässrige Lösung färbte mit Alaun gebeizten Thibet leicht, und zwar gab es einen braunen Stich. Sie wurde von Leimlösung, kochender verdünnter Schwefelsäure gefällt. Neutrales und kochend-essigsäures Bleioxyd brachten schmutzig braungelbe, kornartige Niederschläge hervor. Alkalische Kupferlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Im Uebrigen verhält sie sich gegen die oben angeführten Reagentien dem Rhamnin ähnlich. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass dieser Stoff eine Menge von Rhamninerbstoff mit Rhamnetin gummi war, welche dem Rhamnetin

Bei der Schwierigkeit der Reinigung, welche ich sowohl das Rhamnin, als für das Rhamnetin fand, ist es wohl denkbar, dass Kane ebenso wie Lefort nicht vollkommen reine Substanzen unter den Händen gehabt haben, und daraus würden sich die Angaben erklären.

Was die Zusammensetzung des möglichst gereinigten, jedoch noch nicht vollkommen stickstofffreien Rhamnins betrifft, so weichen die von mir erhaltenen analytischen Resultate von denen Gellatly's ab, was möglicherweise in verschiedenen Grade der Austrocknung seinen Grund hat. Die von mir untersuchten Proben waren zuerst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sodann im Schiffchen bei 100° C. Schmelzen erhitzt worden und zeigten sich aschefrei.

1)	0,1285	= CO ₂	0,255	HO	0,0615,
2)	0,116	= CO ₂	0,2355	HO	0,0600,
3)	0,196	= CO ₂	0,389	HO	0,0966.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Mittel
C	54,120	54,209	54,141	54,156
H	5,317	5,747	5,527	5,530
O	—	—	—	40,314

No. 1 und 2 aus olivengrünen, No. 3 aus braunen Blättern dargestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rochleder für Ruberythrinsäure (C 54,1, H 5,1), von Hlasiwetz (C 54,2, H 5,15) und von mir (C 54,2, H 5,3) für das Quercitrin gefundenen sehr nahe überein. Mit der Ruberythrinsäure hat das Rhamnin selbstverständlich nicht in Beziehung zu stehen, während der Annahme, dass es mit dem Quercitrin identisch sei, Nichts entgegen zu stehen scheint.

XVII.

Ueber die Werthbestimmung des Indigs.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Versuche der Herren Erdmann und Frisch (dies. Journ. 92, 485), welche durch die von Ullgren (dies. Journ. 97, 57) bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigs durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigs viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indig begleitende Stoffe von den Massflüssigkeiten verbrauchen. Diese ebenso interessanten als werthvollen Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten Indigweisslösung durch Einwirkung:

- a) des Sauerstoffs der Luft,
- b) von oxydirenden Flüssigkeiten,

beruhen.

ad a. *Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblau-gehalt sein.*

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau resp. Indigweiss bei 760 Mm.

Bar. 46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigten Indigblau bei demselben Barometerstand und Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 C.C., also für 1,00 Grm. 46,06 C.C.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 C.C., also für 1,00 Grm. 45,5 C.C.

In gleicher Weise stimmen die Ergebnisse der Versuche, welche ich mit Indigsorten des Handels anstellte, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Lufteinschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem Java durch Wägen genau 27 p.C. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten 5,4 C.C. Luft, entsprechend 0,1166 Grm. oder 26,8 p.C. Indigblau.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 C.C. Luft, entsprechend 27,5 p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 und 27 p.C. Indigblau.

Ich unterlasse es, eine detaillirte Angabe aller von mir unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und zum Theil sehr zusammengesetzter Apparate, deren Herstellung mir viel Mühe und Zeit kostete, angestellter Versuche zu machen und erwähne nur, dass

bei Anwendung von Eisenvitriol und Kalk als Reductionsmittel die genauesten Zahlen erhalten werden, dagegen die Verwendung von Kalilauge und Glukose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht, die Methode mir im Allgemeinen gut stimmende Zahlen gegeben hat;

dagegen in mehreren wiederholten Fällen dieses nicht der Fall war, ob in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweisses oder des Gehalts an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung lasse ich unentschieden.

Ich gehe sogleich zu der unter b) erwähnten Methode über.

der Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch oxydirende Flüssigkeiten,

welche mir stets nahezu übereinstimmende Zahlen geliefert und ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann.

Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indig-

weisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welches letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhilfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 C.C. herausgenommen und zu 100 C.C. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

- a) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
- b) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
- c) für 40 C.C. Flüssigkeit 1,45, also für 50 C.C. = 1,8 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

- a) für 50 C.C. = 1,75 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung,
- b) für 50 C.C. = 1,8 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Wir haben aber 50 C.C. Indigweisslösung mit 100 C.C. Eisenoxydlösung versetzt, demnach obige Zahl zu verdreifachen, um die für 50 C.C. Indigweisslösung verbrauchten C.C. chromsaure Kalilösung zu finden und erhalten so 5,25 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Lösung für 50 C.C. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte man 100 C.C. der-

selben Indiglösung mit 20 C.C. $\frac{1}{10}$ **Eisenoxydlösung** brauchte nach der Filtration für je 50 C.C. Flüssigkeit

a) 4,5 C.C.

b) 4,25 C.C.

im Mittel 4,37 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indiglösung 10,49 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

Es wurden ferner 200 C.C. Indigweisslösung mit einer etwas stärkeren als $\frac{1}{10}$ normalen Eisenoxydlösung setzt und vom Filtrat

für 50 C.C. 4,7 C.C.

„ 100 „ 9,3 „

also für 150 C.C. 14,0 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung und demnach für 220 C.C. Flüssigkeit oder 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Die oben genannten Versuche haben demnach ergeben

für 50 C.C. Indigweisslösung 5,25 C.C.

für 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C.

für 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mit einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 C.C. 0,8 C.C.

für 100 C.C. 1,5 C.C.

für 150 C.C. 2,4 C.C. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewiesen. Zu dem ersten Versuch verwandte ich 1,40 Grm. schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 C.C. Wasser; zum zweiten 2,10 Grm. desselben Indig, eben so viel Eisen und Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweisslösungen wurden je 100 C.C. herauspipettirt, die ersten 100 C.C. zu 20 C.C., die zweiten 100 C.C. zu 30 C.C. $\frac{1}{10}$ Eisenoxyd gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat brauchte

für 50 C.C. a) 3,45 C.C.

b) 3,45 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,

100 C.C. Indigweisslösung = 8,28 und
Lösung (oder 1,40 Indig) = 28,152 C.C.

zu achten:

1. C.

3. C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,
= 100 Indigweisslösung = 12,35 C.C. oder
Indig (= 2,10 Indig) = 41,99 C.C. $\frac{1}{10}$ Chrom-

verwendete Indigmenge verhält sich zu der
gefundenen wie 3 : 2 und sollten demnach die gefun-
dene Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen,
wenn der Fall ist, denn

$$3 : 2 = 41,99 : x$$

anstatt der gefundenen 28,152 C.C. Chromlösung.

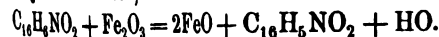
Die Differenz beträgt 0,159 C.C. Chromlösung und er-
scheint klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss
eine Verzehnfachung der ursprünglich für 50 C.C.
verbrauchten C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung erhalten

es bleibt noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode
richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der
gefundenen mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten
Lösung zweimal 100 C.C. herausgenommen.

Die ersten 100 C.C. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt,
Indigblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und
wiederholt zu wiederholten Malen dann noch mit destil-
lirtem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und ge-
wogen. Man erhielt 0,1175 Grm. Indigblau.

Die zweiten 100 C.C. in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst
Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 C.C.
verbraucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd
Eisenoxydul zu bilden, denn



1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung entspricht aber $\frac{2}{10000}$ At. Eisen-
oxydul oder $\frac{1}{10000}$ At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau

in Grammen ausgedrückt, also ist 1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung 0,0131 Grm. Indigblau.

Obige 9,1 C.C. entsprechen also 0,11921 Grm. Indigblau, welche Zahl mittelst der oben auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen genügend stimmt.

Für 1,4 Grm. einer Indigsorte, welche nach früheren Versuchen 27 p.C. Indigblau enthielt, habe ich 28,155 $\frac{1}{10}$ Chromlösung verbraucht, welche für 1,31 Grm. 26,3 p.C. entsprechen und diese Zahl ist gleich dem Procentgehalt an Indigblau. *Die Umwandlung erfolgt demnach nach Atomgewichten.*

Damit 1 C.C. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 1 p.C. Substanz zeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörige feine Vertheilung des Indigs, für Anwendung der genügenden aber nicht zu grossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge genommen werden muss. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewandt werden. Ich bediene mich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylindrischer mittelst gut schliessenden Glasstopfen versehener Gefässe, welche genau 300 C.C. fassen oder, wenn etwas mehr entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten gesetzt erhalten und löse darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nehme 100 C.C. davon heraus, gebe sie zu $66\frac{2}{3}$ C.C. einer mit Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenalaunlösung, filtrirte messe 100 C.C. vom Filtrate mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung aus, weder in einer Messröhre, welche in $\frac{1}{5}$ C.C. eingetheilt ist, oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Strich von 20 C.C. in 100 Th. getheilt ist. Jeder verbrauchte Strich entspricht dann 1 p.C. Indigblau im Indig.

Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche durchgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indigs in zwei Stöpselgläsern gelöst. 100 C.C. von dem im Glase zu 60 $\frac{1}{10}$ mittelst Schwefelsäure angesäuerter Eisenalaunlösung

und hiervon 100 C.C. mittelst $\frac{1}{10}$ chromsaurer Lösung gese-
sen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$ C.C.).
rde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden
i, so würde ich 58,36 Theilstriche verbraucht haben und
se Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 C.C. der zweiten Indiglösung wurden durch Lufttein-
lagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der
erschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und ge-
gen. *Man erhielt 0,234 Grm. Indigblau.*

Diese 100 C.C. Lösung (oder $= 0,2346$ Indigblau) ent-
reehen dem $\frac{1}{3}$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge,
so: $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig
8,36 p.C. Indigblau, *demnach 0,419 Grm. 0,244 Grm. Indig-*
lau, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen
timmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die her-
ausgenommenen 100 C.C. Indiglösung durch Wasser ersetzt,
die Gläser wieder zugekorkt, nach vollkommenem Gelbwerden
je 100 C.C. mit $66\frac{2}{3}$ C.C. Eisenaunlösung versetzt und von
der filtrirten Lösung 100 C.C. mittelst chromsaurer Lösung
bestimmt.

Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da
die Indiglösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung
verbraachte, um $\frac{1}{3}$ verdünnter war, so hätte ich nach der
Rechnung brauchen sollen:

$$\begin{array}{r} 56 \\ - 18,66 \\ \hline 37,34 \text{ Theilstriche.} \end{array}$$

Also auch hier Uebereinstimmung.

Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indig-
weiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.

XVIII.

Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen

Von

Dr. Wilh. Gintl,

Dozenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1868.
Juli 1868.)

Die bisher zur Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen in Anwendung gebrachten Methoden lassen sich wesentlich auf zwei Principien zurückführen. Sie beruhen entweder auf einer directen Oxydation des Roheisens, oder auf der Fällung und Bestimmung der durch Oxydation des Roheisens entstandenen Schwefelsäure als Bariumsulfat, oder sie bezwecken zunächst die Ueberführung des Roheisens in einen löslichen Zustand, indem der durch Oxydation des Roheisens entstandene Schwefel in Schwefelwasserstoff, durch die Zersetzung mit einem geeigneten löslichen Metallsalze, als unlösliches Schwefelmetall dargestellt und dieses direct gewogen oder, was präciser ist, nach vorheriger Oxydation desselben ein passendes schwefelsaures Salz dargestellt und aus der Menge dieses endlich der ursprüngliche Schwefelgehalt berechnet wird. Die ersteren, zu denen von Morfit und J. Booth *) angewandte und von J. Nicklès **) empfohlene gehören, sind, wie das E. Nicholson und D. Price ***) dann von G. Lippert so wie von R. Fresenius ††) erörtert worden ist, in der That sich nicht als sich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, ziemlich unzuverlässig und kaum anzuempfehlend letztere, welche ursprünglich von E. Nicholson und D. Price in ihrer unten genannten Abhandlung angegeben und später von G. Lippert sinnreich modificirt wurden, unter Beachtung der zuletzt von R. Fresenius

*) Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 264, p. 388 u. No. 265, p. 400.

**) Compt. rend. t. 55, 503.

***) Philos. Magaz. (4) 11, No. 71, p. 169.

†) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 39.

††) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 439, so wie Anleitung zur quant. chem. Analyse, 5. Aufl., p. 823.

fliehen Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse gegebenen Sicherheitsmaassregeln ohne Zweifel völlig gute Resultate erreichen lässt. Dagegen lässt sich andererseits nicht läugnen, dass eben diese letztere Methode der Schwefelbestimmung, was ihre Ausführung erfordert, ziemlich mühevoll und zeitraubend ist, wie denn auch der Umstand, dass man völliger Sicherheit halber immer genöthigt ist, den in Salzsäure unlöslichen Rückstand mit salpetersaurem und phosphorsaurem Natron zu schmelzen, und die so erhaltene Masse weiter auf Schwefelsäure zu prüfen und diese nöthigenfalls zu bestimmen; abgesehen dass die Complication, die das Verfahren hierdurch erleidet, eben nicht zur Verminderung der Fehlerquellen beiträgt. Es schien mir unter diesen Umständen nicht ganz überflüssig, ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehalts aufzusuchen, und anlässlich verschiedener Roheisenanalysen, wie sie mir im hiesigen Laboratorium wiederholt vorgekommen sind, hatte ich mehrfach Gelegenheit, darauf bezügliche Versuche anzustellen, deren Resultate so günstig waren, dass ich das Verfahren, zu dessen Anwendung sie mich führten, als ein recht brauchbares, der Mittheilung für werth erachte. Mein Verfahren, wie ich es anzuwenden pflege, ist in Kürze folgendes. Ich bringe eine abgewogene, nicht zu geringe Menge des zu prüfenden mässig fein vertheilten Roheisens in einen geräumigen Glaskolben und übergiesse dasselbe mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, vom Säureüberschuss möglichst befreiten Auflösung von Eisenchlorid, und digerire, während ich dem Kolben eine geneigte Stellung gebe, 8—10 Stunden unter mässigem Erwärmen. (Es genügt eine Temperaturerhöhung auf 23—30° C.)

Unter schwacher Gasentwicklung und unter Bildung von Eisenchlorkörnern erfolgt in der oben angegebenen Zeit die Lösung der Hauptmenge des Eisens, und es hinterbleibt endlich eine lockere, schwarze Masse, welche neben geringen Mengen noch ungelösten freien Eisens, sämmtlichen Graphitkohlenstoff, Schwefel, Phosphor, so wie fast den gesammten Siliciumgehalt des Roheisens enthält. Wird nunmehr dieser, nicht weiter lösliche Antheil auf einem Filter gesammelt, möglichst

rasch gewaschen und endlich getrocknet, so hat man das Material, durch dessen directe Oxydation man leicht ohne Verlust befürchten zu müssen, **sämmtlichen** Schwefel in Schwefelsäure überführen und als **Barytsalz** weiterwägung zuführen kann. Die Oxydation nehme ich in dieser Art vor, dass ich die genannte rückständige Masse auf dem Filter in einen Porzellantiegel eintrage, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von **drei Theilen** salpetersaurem Kali und einem Theile Aetzkali, **beide selbstverständlich** schwefelsäurefrei, überdeckt ist, und **nach dem** Eintragen des zu oxydirenden Materials dieses weiter mit einer Partie des oxydirenden Gemenges überaschichte. Der so beschriebene Tiegel wird anfangs mässig und erst **allmählich** stärker erhitzt, und zwar so lange, bis eine **möglichst vollständige** Oxydation erreicht ist. Die erhaltene Schmelze, welche neben **mehr** allen Schwefel als schwefelsaures Salz neben gleichzeitig entstandenem phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Salze und einer Partie von Eisenoxyd enthält, wird geradezu in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt, und aus dem klaren Filtrate nach dem **Ansäuern** mit Chlorwasserstoffsäure mittelst Chlorbaryum **sämmtliche** Schwefelsäure als Barytsalz gefällt, und endlich als solches der Wägung unterworfen. Die Resultate dieser Bestimmungsmethode fallen, sofern mit irgend einiger Präcision gearbeitet wird, sehr genau aus, und weichen kaum wesentlich von den nach der von G. Lippert und R. Fresenius mit Recht als zuverlässig empfohlenen Methode erhaltenen Resultaten ab. So fand ich in einer Sorte Roheisen bei Bestimmungen nach der G. Lippert'schen Methode, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,197

" " " II. " " = 0,178

Im Mittel sonach = 0,187

Bei der Bestimmung nach meinem oben erörterten Verfahren, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,201 p

" " " II. " " = 0,189 p

Im Mittel sonach = 0,195

In einer zweiten Sorte Roheisen fand ich nach der G. Lippert'schen Methode einen Schwefelgehalt von

= 0,342 p.C.

Nach meinem Verfahren einen Schwefelgehalt = 0,360 p.C.

Das Verfahren von J. Nicklès lieferte einen gelb gefärbten schwefelsauren Baryt, dem sich die letzten Reste anhängenden Eisenoxydsalzes nicht völlig entziehen liessen, aus dessen Menge sich ein Schwefelgehalt von 0,491 p.C. in demselben Roheisen berechnete.

Es ist selbstverständlich, dass sich bei der Anwendung des von mir im Vorhergehenden besprochenen Verfahrens mit **ausserster Genauigkeit** auch die Bestimmung des Phosphorgehalts **erreichen lässt**, so wie dass für Fälle, wo es nicht auf **Genauigkeit** ankommt, auch eine Bestimmung des Phosphorgehalts **es sich nebenbei ohne wesentliche Schwierigkeiten lassen wird.**

XIX.

Notizen.

Von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

I. Ueber Beschwerung der Seide.

Im Jahre 1864 hatte ich Gelegenheit einen interessanten Fall von Beschwerung der Seide kennen zu lernen. Eine Seidenfabrik in Basel hatte eine Partie Seide gekauft, welche der Aussage des Verkäufers, welcher über die Ursache des ungewöhnlichen Aussehens der Waare befragt wurde, nach Meerwasser bavarirte und nachher ausgewaschene, sonst achte Japanseide sein sollte. Beim sogenannten Abheben oder Absieden in kochender Seifenlösung sollte diese Seide höchstens um 10 p.C. an Gewicht abnehmen, während gewöhnliche Japanseide beim Abkochen ungefähr 20 p.C. an Gewicht verliert. Das betreffende Haus glaubte desshalb einen Vortheil von circa 10 p.C. zu finden und einen höheren Preis anlegen zu können, um so mehr, als ein Muster

derselben oder einer ähnlichen Partie Seide beim Souplefärben geblieben sein sollte. Als aber nach dem Kaufe fraglichen Waare grössere Partien derselben zwei Färbereien zum Souplefärben übergeben waren, mit der Empfehlung dieselben sorgfältig zu behandeln, damit keine Gewichtsabnahme stattfinde, berichtete bald der eine der Färber, dass schon durch blosses Auswaschen die Seide 10 p.C. abgenommen habe, und dass dabei eine Unmenge Unreinigkeiten in das Waschwasser übergegangen seien, demnach von Parifärben keine Rede sein könne. Der Seidenfärber berichtete dasselbe und schlug die chemische Untersuchung des trübe gewordenen Auswaschwassers vor, indem er selbst durch praktische Erfahrung zu der Ansicht gelangt war, dass eine Beschwerung der Seide mit Palmöl oder Palmöl oder Bleizucker stattgefunden habe.

Ich erhielt zur Untersuchung: 1) eine schmutzige, weisse trübe Flüssigkeit, das heisst eine Sodaauslösung der Färber eine Partie Seide zur vorläufigen Untersuchung behandelt hatte; 2) eine Anzahl Seidensträngen, welche die Bandfabrik gekauft hatte.

Die Substanz, durch welche die Sodaauslösung getrieben bestand aus: a) einer geringen Menge eines wachsaartigen Körpers, b) viel kohlensaurem Kalke, ziemlich viel saurer Magnesia, ziemlich viel Gyps, nebst etwas Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Da aber in Folge Einwirkung von Soda (unreine calcinirte des Handels) auf die Beschwerung der Seide angewandten Stoffe diese eine Veränderung erlitten, das heisst in andere Verbindungen umgewandelt haben konnten, so war eine Untersuchung der Seide selbst nothwendig.

Die Seide verlor beim Trocknen bei 100° C. 7,158 p.C. Feuchtigkeitsprocente Feuchtigkeit;

durch Behandlung mit kaltem destillirten Wasser	7,158 p.C.	} 9,9
und durch weitere Behandlung mit kochendem Wasser	2,796 p.C.	

was mit dem Resultate der beiden Färber übereinstimmt.

wässrigen Auszüge enthielten *mechanisch* kohlelsauren Kalk, etwas kohlelsaure *et* etwas Eisenoxyd und Thonerde; *wirklich* Calcium, wenig Chlormagnesium und etwas

ere Strange gab an kaltes Wasser theils *me-*hendirt, theils wirklich gelöst 7,384 p.C. ab, 2 p.C. Mineral- und 4,962 p.C. organische Stoffe. as Wasser gab sie weitere 4,163 p.C. ab, wovon 35 p.C. mineralischer Natur waren, und hiervon .C. wirklich gelöst wurden.

Einlegen der Seide in concentrirtes Schwefelwasser konnte selbst nach Verfluss von 12 Stunden *nderung* bemerkt werden, und in einem salzsauren der Seide entstand durch Schwefelwasserstoffgas lung.

Seide hinterliess eine grauliche Asche, deren wässe- szug starke alkalische Reaction zeigte, und nebst von Kohlensäure: Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magne- . Natron enthielt, während in der salzsauren Lösung Wasser unlöslichen Aschentheile keine schweren e, wohl aber Eisenoxyd und Thonerde, Phosphorsäure, alk und Magnesia enthalten waren. Beim Uebergiessen ach Behandlung mit Wasser gebliebenen Rückstands der e mit Salzsäure zeigte sich starkes Brausen, das von lensäure herrührte.

Die Seide gab ausser den unorganischen Stoffen noch en eiweissartigen und namentlich einen leimartigen Stoff kaltes Wasser ab.

Unstreitig war etwas mit der Seide geschehen. Wenn uch die Anwesenheit von Chlornatrium darauf hindeutete, dass die Seide mit Meerwasser in Berührung gekommen sein konnte, so bewiesen doch die anderen vorgefundenen Mineral- salze, namentlich der kohlelsaure Kalk und die kohlelsaure Magnesia, dass eine absichtliche Beschwerung stattgefunden haben musste. Auch die Menge des Chlorcalciums und Chlor- magnesiums ist im Verhältnisse zu derjenigen des Chlor- natriums zu gross, als dass die Anwesenheit dieser beiden

Stoffe der Berührung der Seide mit **Meerwasser** zugewaschen werden dürfte.

Beschwerden der Seide kommen **nicht** seltener haben oft den Nachtheil, die Seide mit der Zeit an ihr den Glanz und die Glätte zu nehmen, auch eine Aufnahme der Farbstoffe zu verursachen. Letztere theil zeigte sich deutlich beim Färben der untersuchten mit Anilingrün.

II. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schweiz

Derselbe enthielt im lufttrockenen Zustande:

Wasser	23,167 p.C.	} 100 p.C.
Aschenbestandtheile	7,865 .	
Kohlenstoff	40,095 .	
Wasserstoff	4,528 .	
Sauerstoff	21,505 .	
Stickstoff	2,840 .	

Die Asche enthielt: Chlor, Schwefelsäure (sehr Spuren von Phosphorsäure, Natron, Magnesia, Kalk viel), Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde (sehr viel).

III. Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürren bei Langenbruck in Baselland.

Das Wasser wurde mir im April 1862 durch den Besitzer des Dürrenbergs, Herrn Altbürgermeister Burkhard Ryhiner, in mehreren wohlverschlossenen Flaschen zur Untersuchung übergeben, wobei ich jedoch nur auf die Stoffe Rücksicht nahm. Nur im Wasser einer Flasche konnte Schwefelwasserstoffgas nachgewiesen werden, welches möglicherweise durch Zersetzung des Gypses durch hin- gefallene Korkstückchen gebildet hatte. Das Wasser reagirte schwach alkalisch, etwas auf Nitrate und enthielt nur wenige organische Stoffe.

Es enthielt in 1000 C.C.:

1,636 Grm.	wasserfreien schwefelsauren Kalk (CaO, SO_3),
	entsprechend
2,069 .	($\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$), ferner
0,185 .	schwefelsaure Magnesia (MgO, SO_3),
0,019 .	kohlensauren Kalk (CaO, CO_2),

en Quelle. — Verküfliches Arrow-Root. 121

nsaure Magnesia (MgO, CO_2),
nsaures Eisenoxydul (FeO, CO_2),
elerde,
r (in Verbindung mit Alkalimetallen),

Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian,
phorsäure, Salpetersäure und organischen
sowie auch die Alkalien, nicht quantitativ

ntsumme des bei $100^{\circ} C.$ getrockneten Rück-
er Wasser betrug 2,503 Grm.

er das in Basel verküfliche Arrow-Root.

hre 1860 von mir ausgeführte mikroskopische
ergab, dass das von den chinesischen Missions-
nrende Arrow-Root *Curcuma (leucorrhiza?)* ist.
l in den verschiedenen Apotheken verkauften
n folgende: *Maranta arundinacea* oder Maranta-
li-Arrow-Root, *Manihot utilisima* oder Rio- oder
ches Arrow-Root und *Curcuma (leucorrhiza?)*.
schungen des ächten Arrow-Roots mit anderen
Arten kommen hier und da vor; so fand ich zwei
omehl mit *Maranta arundinacea*, zwei Mal Chili-
root mit mehr oder weniger Kartoffelstärkemehl
t.

V. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten.

m Jahre 1862 untersuchte ich 212 aus verschiedenen
aufständen zu Basel durch die Polizei bezogene Oblaten-
er, wobei sich folgende Resultate herausstellten.

Alle rothen Oblaten erwiesen sich als giftig, indem sie
der Oblatenmasse innig vermischte Mennige enthielten.

Die gelben Oblaten waren meist, die canariengelben immer
it Chromgelb, also chromsaurem Bleioxyd, gefärbt.

Viele der weissen Oblatenmuster enthielten Bleiweiss.

Die übrigen Farben waren unschuldiger Natur, nur die
blauen und grünen Oblaten enthielten hier und da Berliner-
blau und Chromgelb. Die mit Ultramarin gefärbten Oblaten
hinterlassen nach dem Verbrennen eine ultramarinblaue Asche,

welche mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas wickelt und dabei sich entfärbt, während die Farbe der Asche durch kochende Aetzkalklösung nicht verändert wird. Die schwarzen Oblaten hinterliessen eine rüthlichgelbe Asche, worin viel Eisenoxyd; gegen Zinnsalz plus Salzsäure, gegen Chlorkalk und gegen Säuren verhielt sich die schwarze Asche wie Blauholzschwarz. Die hell- und dunkelrosarotheren waren mit unschuldigen Farben gefärbt worden; in der Asche fanden sich nur Thonerde. Die chamoisgefärbten Oblaten hielten viel Eisenoxyd, ebenso die chocoladebraunen. Die übrigen Modefarben enthielten ausser Thonerde und Eisenoxyd keine Metallverbindungen.

Bei den weissen, strohgelben, hellbläulichgrauen, hellgrünen und grünen lässt sich aus der Färbung kein Schluss ziehen. Eine chemische Untersuchung ist hier nothwendig. Die schwarzen, violetten; rosagefärbten und braunen Oblaten möchten stets unschädlicher Natur sein. Die schwarzen und braunen sind, vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, am meisten zu empfehlen.

Was nun aber den Gehalt der Oblaten an giftigen Stoffen anbetrifft, so haben sich mir bei der quantitativen Analyse rother und weisser Oblaten folgende Resultate ergeben:

1) 36 Stücke rothe Oblaten, von 5 Cm. $5\frac{1}{2}$ Mm. Durchmesser, von 28,103 Grm. Gewicht, hinterliessen beim Einäschern 7,544 Grm. einer gelben Asche, entsprechend 26,844 Grm. Gewicht der Oblaten. Diese Asche enthielt 4,444 Grm. Asche, entsprechend 4,902 Grm. Mennige, welche somit 17,16 Proc. der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,136 Grm. Mennige oder 0,123 Grm. Blei.

2) 20 Stück rothe Oblaten, von 5 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 14,754 Grm. Gewicht, enthielten 1,996 Grm. Mennige, was 13,529 Gewichtsproc. der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt 0,0996 Grm. Mennige oder 0,090 Grm. Blei.

3) 18 Stück rothe Oblaten, von 4 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 7,910 Grm. Gewicht, enthielten 2,438 Grm. Mennige, was 30,822 p.C. der Oblatenmasse ausmacht.

ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,149 Grm. Mennige = 0,135 Grm. Blei.

4) 48 Stücke weisse Oblaten, von 2,457 Grm. Gewicht, hinterliessen 0,552 Grm. Asche, worin 0,032 Grm. Blei, entsprechend 0,041 Grm. Bleiweiss (PbO, CO_2); 100 Gewichtstheile Oblaten enthielten hiervon 1,668 p.C.

XX.

Notizen.

1) Ueber die Nadeln von *Abies pectinata*

theilt Rochleder in den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Juli 1868, folgendes mit.

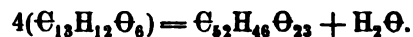
Die zur Untersuchung verwendeten Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden mit so viel Weingeist übergossen, dass sie etwas bedeckt wurden, und der Weingeist zum Sieden erhitzt. Das alkoholische Decoct wurde heiss abcolirt und die Nadeln mit siedendem Wasser behandelt. Die Behandlung mit Weingeist ist nöthig, um das Ausziehen mit Wasser vornehmen zu können. Behandelt man die Nadeln von vornherein mit Wasser, so nimmt dieses sehr wenig daraus auf. Der Weingeist entzieht den Nadeln viel Wachs, von dem später die Rede sein wird.

Das wässrige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Wasser zu einem Brei vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löst sich ein Theil des Niederschlags auf, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Die Lösung wurde durch ein Filter vom ungelösten Theil getrennt, mit Ammoniak ein grosser Theil der Säure neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff der Rosskastanie (= $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Ich habe schon früher erwähnt, dass der Rosskastanien-

gerbstoff sowohl, als das rothe Product, *welches* daraus die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure entsteht in einer löslichen und einer unlöslichen Modification existirt. Ich habe die mir zu Gebote stehende Portion Gerbstoff Tannennadeln dazu verwendet, einige Versuche über den Uebergang des löslichen Gerbstoffs in den unlöslichen anzustellen. Ich habe gefunden, dass der lösliche Gerbstoff bei aller Anwendung von Wärme in die unlösliche Modification übergeführt werden kann. Wenn man eine concentrirte wässrige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das Sediment bis achtfache Volumen an Aether zuzügt, umschüttelt und in einem verschlossenen Gefässe das Gemische 10 bis 12 Stunden stehen lässt, so ist der Gerbstoff in grossen, rehfarbenen Flocken vollständig ausgeschieden. Man trennt ihn durch einen Leinwandfilter vom Aether und der wässrigen, salzsäurehaltigen Flüssigkeit, wäscht ihn mit Wasser ab und lässt ihn an der Luft trocken werden. Zerrieben stellt er ein rehfarbnes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unlöslich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge löslich ist. Heissess Essigsäurehydrat löst diesen coagulirten Gerbstoff nicht auf. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperatur keine Spuren, der nicht gelöste Gerbstoff färbt sich dabei nur schwach rothbraun. Durch Kochen mit Kalilauge tritt vollkommene Lösung ein. Diese ist nicht verschieden von einer Lösung des Kastanienroths in heisser Kalilauge. Der coagulirte Gerbstoff mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schöne, rehfarbene Lösung, während die Hauptmasse ungelöst bleibt. Mit Wasser und Salzsäure gekocht, wird der coagulirte Gerbstoff nicht gelöst, löst sich jedoch nicht auf.

Der Uebergang aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand ist mit einem Austreten von Wasserstoff und Kohlenstoff aus dem Gerbstoff verbunden.



0,2708 coagulirten Gerbstoffs gaben bei 120°C. im Wasserstoffstrom getrocknet 0,5947 Kohlensäure und 0,0011 Wasser.

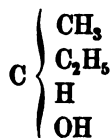
	Ber.	Gef.
C_{52}	60,11	59,89
H_{46}	4,42	4,64
O_{12}	35,47	35,47
	100,00	100,00

Die übrigen Bestandtheile der Tannennadeln werde ich später zu besprechen Gelegenheit haben.

2) Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Der Aethylchloräther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss auf 140° erhitzt, giebt nach Lieben (Anz. d. Wien. Akad.) als Hauptproducte Jodäthyl, äthylirtes Jodäthyl und Chlorwasserstoffsäure. Bei einem zu geringen Verhältniss von Jodwasserstoffsäure werden noch allerlei Nebenproducte erhalten, unter denen das äthylirte Chloräthyl bemerkenswerth ist. Das Jodäthyl wird vom äthylirten Jodäthyl durch fractionirte Destillation getrennt. Letzteres Product wird dann, um den entsprechenden Alkohol daraus darzustellen, entweder mit feuchtem Silberoxyd oder besser mit essigsäurem Silber behandelt. In beiden Fällen entwickelt sich Butylen, ausserdem wird im ersten Falle direct der äthylirte Aethylalkohol, im zweiten Falle das entsprechende Acetat erhalten, das dann durch Kali verseift werden muss.

Der äthylirte Aethylalkohol siedet bei 99° und besitzt ein spec. Gew. von 0,827 bei 0° . Unter den vier isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie voraussehen lässt, muss dem hier erhaltenen die Formel



beigelegt werden, wonach er als ein secundärer Alkohol und zwar als Aethylmethylcarbinol erscheint. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert dieser Alkohol weder Buttersäure noch Essigsäure, sondern Essigsäure.

An die in der Abhandlung niedergelegten Resultate anknüpfend discutirt Prof. Lieben die Frage, ob die von

Würtz entdeckten, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} geleiteten sogenannten Hydrate (Butylen-, Amylen-Hydrat u. s. w.) eine besondere Classe von Alkoholen ausmachen, kommt dabei zu einem negativen Resultat, indem er darauf aufmerksam macht, dass der von ihm beschriebene Butylenalkohol alle Eigenschaften eines Butylenhydrats besitzt, doch zugleich als äthylirter Aethylalkohol angesehen werden muss.

3) Melopsit.

Diese von Breithaupt aufgestellte Mineralspecie wurde von Goppelsröder der chemischen Untersuchung unterworfen worden.

Das Resultat hat nun dasjenige der bereits früher veröffentlichten Löthrohrprobe von Prof. Fischer und das in der Clavis der Silicate über den Melopsit gesagte, dass er näher nicht zu den Thonen gehöre, bestätigt. Wie aus der näher angeführten Zusammensetzung hervorgeht, reiht er sich zunähe an den Kerolith an, mit dem er auch äusserlich sehr Uebereinstimmendes hat. Während jedoch der Melopsit unlöslich in Salzsäure ist, ist es der Kerolith nicht. Die sehr verschiedene Zusammensetzung des Keroliths wird so angegeben:

28—63 p.C. Magnesia,
2 p.C. Thonerde,
46—53 p.C. Kieselerde,
11—21 p.C. Wasser.

Nach früheren Angaben von Breithaupt sollte der Melopsit Magnesia untergeordnet, Thonerde vorherrschend sein.

Das zur Analyse verwendete Material stammte aus der Grube in Böhmen; es war derb, aus kleinen Trümmern bestehend; der Bruch war muschlig und glatt, von graulich weisser Farbe. Im K öl bchen gab es ziemlich viel Wasser aus; beim Glühen zeigte sich vorübergehende schwarze starke Schwärzung; beim Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und Kali entstand eine grüne Masse.

Die Analyse zweier Proben, welche von demselben Ort abgeschlagen worden waren, ergab folgendes Resultat:

Verlust bei 160° C.	11,538 p.C.
Weiterer Verlust beim Glühen	4,017 „
Kieselerde	44,152 „
Magnesia	31,589 „
Kalk	3,404 „
Eisenoxyd	0,019 „
Thonerde	4,949 „
	<hr/>
	99,668 p.C.

In sehr geringer Menge sind noch vorhanden: Manganoxyd, Kali und Natron.

Die Zusammensetzung des bei 160° C. getrockneten Minerals ist demnach, auf 100 p.C. berechnet, die folgende:

Verlust beim Glühen (Wasser und organisches)	4,558 p.C.
Kieselerde	50,099 „
Magnesia	35,844 „
Kalk	3,862 „
Eisenoxyd	0,021 „
Thonerde	5,616 „
	<hr/>
	100,000 p.C.

Der Melopsit ist demnach kein Thonerde-, sondern ein Magnesiasilicat, mit einem nur geringen Gehalte an Thonerde.

4) Zur Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wässern

agt F. Bellamy (Compt. rend. t. 65, p. 799) eine Thonerdelösung vor, die man sich auf folgende Weise bereitet. In eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Wasser bringt man und nach 12 C.C. einer Lösung von kaustischem Kali 10 p.C. Der Niederschlag verschwindet nach jedem Zusatz und man erhält so eine klare Lösung, die sich gut hält. Die auf diese Weise bereitete Thonerdelösung enthält fast die Hälfte Kali mehr als der Alaun und die Thonerde darin ist überdies weniger fest gebunden. Das Verfahren nun beruht auf der Thatsache, dass Thonerde mit den organischen Substanzen des Wassers unlösliche Verbindungen, sogenannte Lacke eingeht, deren Menge der organischen Substanz schliessen lässt. Mit der obigen Thonerdelösung prüft der Vf. ein Wasser auf folgende Weise. Er versetzt ein Liter desselben mit 5 C.C. der Thonerdelösung, wobei dieselbe durch die dreifache Wirkung

der Masse des Wassers, der doppeltkohlensauren Salze der organischen Substanz zersetzt wird. Nach einigen Tagen setzt sich der aus Thonerde und organischer Substanz bestehende Niederschlag ab. Der Vf. lässt den Niederschlag in einer engen Röhre absitzen und schätzt die Menge desselben durch die Höhe, welche er darin einnimmt. Letztere steht im Zusammenhang mit der Menge der mineralischen und organischen Bestandtheile des Wassers. Auch durch Färbungen, welche dergleichen Niederschläge einem gegebenen Volumen Wasser ertheilen, glaubt Vf. hinreichend genaue Resultate für die Mengen der organischen Substanz erhalten.

5) Analyse des Wilsonits.

Das zuerst von Hunt unter dem obigen Namen beschriebene Mineral von Bathurst (W.-Can.) findet sich nach Root (Sillim. Amer. Journ. 45, No. 133, p. 47) auch in Grfsch. St. Lawrence, N.-Y., unweit Oxbow, und zwar es bis auf die geringere Härte dem rothen Skapolith von Pfersichblüthrothe prismatische Aggregate, spaltbar nach unter einander rechtwinkligen Richtungen. Härte 3,5. Gew. = 2,77—2,78. Glasglänzend und durchscheinend. unter Aufschäumen schmelzbar, durch concentrirte Salzsäure zersetzbar unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure.

Nach Abzug von 15 p.C. beigemengtem Kalkspath die Zusammensetzung

Kieselerde	47,46
Thonerde	30,51
Magnesia	3,63
Kalkerde	0,53
Kali	8,78
Natron	2,43
Wasser	6,09
	<hr/> 99,43

ähnend dem Gieseckit, Parophyt, Dysyntribit und Matolith.

Der Wilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüner Malachitblende (Pargasit) und Steatit und durch die ganze Masse Minerals sind kleine Graphitblätter verstreut.

XXI.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

(Im Auszuge aus dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

1) Die Darstellung des in meinen früheren Abhandlungen bereits angezeigten neuen Reactifs, welches für eine ganze Reihe von festen Kohlenwasserstoffen eben so werthvoll ist, wie der Schwefelwasserstoff für die Metalle, hat mich in letzter Zeit vorzugsweise beschäftigt, und es ist mir gelungen, diesen interessanten Körper auf eine leichte Weise in grösserer Quantität zu erhalten. Die grösste Ausbeute hat mir bis jetzt folgende Methode gegeben.

500 C.C. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. werden in einem geräumigen Kolben mit 2500 C.C. Wasser verdünnt, das Gemisch auf $+90^{\circ}$ C. erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (ich habe bis 15 Grm. genommen) meines fein geriebenen Körpers $C_{14}H_{10}$ *) eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen stark umgeschüttelt wird. Dabei sinkt der anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende und sich nur schwierig benetzende Kohlenwasserstoff allmählich in der Flüssigkeit unter, während seine Oberfläche sich unter Annahme einer gelben Farbe mit feinen nadelförmigen Krystallen bedeckt, bald aber nimmt er eine rothviolette Farbe an, indem zugleich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit sich dunkler färbt und salpetrige Dämpfe aufzutreten beginnen. Man fährt nun noch immer mit dem Umschütteln fort, weil sonst leicht ein Zusammenbacken des Kohlenwasserstoffs stattfindet, welches der Bildung des Reactifs nachtheilig ist und sorgfältig vermieden werden muss; wenn dann endlich der Kohlenwasserstoff sich gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, welche sich nach der Oberfläche der Flüssigkeit begiebt, sobald man mit dem Umschütteln innehält, so bringt man den Kolben in ein Sandbad und

*) $C = 12, H = 1.$

erhitzt unter öfterem Umschütteln zum Kochen. Dabei ni-
 unter reichlicher Ausstossung salpetriger Dämpfe, de-
 wöhnlich vorher noch röthliche, in der Flüssigkeit schwebende Körper wieder eine gelbe Farbe an, und wenn die Bildung rother Dämpfe aufgehört hat, lässt man eine kleine Weile kochen und filtrirt dann unmittelbar erhält dann auf dem Filter einen sehr voluminösen gelben Körper, welcher sich unter dem Mikroskope ein Haufwerk von feinen Nadeln und zarten Blättchen und welcher nach gehörigem Auswaschen und Trocknen gewöhnlich 30 p.C. an Gewicht mehr beträgt als der verwendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte, gelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleine Menge dunkelgelben Niederschlages ab, auf welchen ich später zurückkommen werde. Die auch von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit kann ohne Zusatz neuer Säure mehrere Male zur Darstellung neuer Mengen des obigen Körpers benutzt werden, welcher das Rohproduct zur Darstellung des Reactifs bildet.

Dieses Rohproduct besteht der Hauptmasse nach aus einem Oxyproducte und einem Nitroproducte; letzteres bildet das neue Reactif. Um dieses von jenem zu trennen, verfährt man auf verschiedene Weise, am einfachsten nach folgender Methode: Man löst einen Gewichtstheil des Rohproductes in 1000 Raumtheilen 95procentigen Alkohols durch Kochen, also ein Gramm in einem Liter, und lässt die nöthig abfiltrirte Auflösung erkalten, wobei sehr bald eine durch die Ausscheidung von sehr feinen Flittern des Reactifs hervorbrachte Trübung der Flüssigkeit eintritt. Je nach der Zeit der Auflösung und der Zeit des Erkaltes erhält man das Reactif in grösseren oder kleineren Blättchen, welche gewöhnlich nur theilweise zu Boden setzen und grossentheils lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man filtrirt am besten dann, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch etwas höher als die des Zimmers ist, und erhält dann gleich ein ziemlich reines Product, dessen Menge gewöhnlich 35 bis 45 p.C. vom angewendeten Kohlenwasserstoff abhingend fand. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich

terem Erkalten und Stehen noch etwas Reactif ab, das aber gewöhnlich durch Nadeln von Oxyproduct verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter als das Reactif lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reactif verunreinigt, von dem man es dadurch trennen kann, dass man das Gemenge nach dem Trocknen in Steinkohlenöl auflöst. Beim Erkalten dieser Auflösung setzt sich zuerst nur Oxyproduct in nadelförmigen Krystallen ab, während das Reactif entweder auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, oder, wenn das Gemenge zu viel davon enthielt, erst später sich ebenfalls ausscheidet. Aus der Lösung in Steinkohlenöl, wozu ein bei ungefähr $+120^{\circ}$ C. siedendes Oel sich sehr gut eignet, kann man das Reactif, wenn sie nicht zu wenig davon enthält, durch Zusatz von Alkohol fällen, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in dem Oele allein. Das Gemisch, welches man dann durch Abdestilliren der Mutterlauge erhält, kann man zur Auflösung des Rohproducts behufs der Darstellung des Reactifs benutzen, welches in diesem Gemenge bei erhöhter Temperatur leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen, ebenso wie diess beim Alkohol der Fall ist, nur dass von diesem bedeutend mehr zur Auflösung erfordert wird, als von dem Gemische. Wie sich aus dem eben Gesagten von selbst ergibt, kann man das Rohproduct auch direct in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproducts das Reactif durch Alkohol fällen, wozu man ungefähr 2 Theile des letzteren auf einen Theil Lösung bedarf. Trifft man den Zeitpunkt richtig, wenn sich kein Oxyproduct mehr ausscheidet, so erhält man ein in mehr oder weniger gewundenen Blättchen sich ausscheidendes reines Product. Die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin, wird mir noch viel Gelegenheit geben, über die Trennung der beiden Körper Erfahrungen zu sammeln, und ich hoffe, darüber später noch genauere Angaben machen zu können.

Zur Ausmittlung der Reinheit des Reactifs habe ich immer das Mikroskop zu Hülfe genommen. Leider enthält es oft eine schwer zu entfernende Beimengung, den durch die

Einwirkung des directen Sonnenlichts auf Lösungen des pers $C_{14}H_{10}$ entstehenden Parakörper nämlich, dessen schon in meinem vorjährigen Berichte erwähnt habe. man nicht einen von diesem Parakörper freien Kohlenwasserstoff anwendet, so geht der Parakörper fast immer mit dem Reactif über, und man kann seine Anwesenheit leicht durch das Mikroskop nachweisen. Ausserdem aber kann das Reagent noch durch einen andern Körper verunreinigt sein, welcher ihm in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist, aber die Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, gänzlich abgeht. Von diesem Körper, den ich nur zu erhalten habe, kann man das Reactif durch das Mikroskop nicht unterscheiden; um daher von der Reinheit des Reagent vollkommen überzeugt zu sein, muss man es noch einer besonderen Reinigungsmethode unterwerfen. Diese besteht darin, es mit einem Kohlenwasserstoffe zu verbinden und einer solchen, durch das Mikroskop als rein erkannten Verbindung wieder abzuscheiden.

Im Allgemeinen bilden sich die Verbindungen des Reagent mit den Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht, allein mit der Umkrystallisiren derselben hat es seine Schwierigkeiten bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffs zu ihrer Bildung, denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft Gemenge von Reactif und Verbindung, so dass also Kohlenwasserstoff der Mutterlauge unverbunden zurückgeblieben ist. Die Verhältnisse, welche erst beim genaueren Studium der betreffenden Verbindungen mit grösseren Mengen, als mir zu Gebote standen, genau erörtert werden können, will ich hier nur noch anführen, dass mir für eine Verbindung wenigstens die Abtrennung des Kohlenwasserstoffs noch nicht hat gelingen wollen, und dass sie im Allgemeinen so gänzlich zu bewerkstelligen ist.

Zur Darstellung des Reactifs in zur Analyse hinreichend reinem Zustande habe ich mich einer Verbindung bedient, welche aus einem bei $+193^{\circ}$ C. erstarrenden Kohlenwasserstoffe erhalten worden war, demselben, welchen ich lange in reinem Zustande darzustellen mich erfolglos be-

habe und über den ich bald weitere Mittheilungen machen werde. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirte Verbindung anhaltend mit 95procentigem Alkohol, so sieht man ihre Farbe nach und nach verschwinden und durch das Mikroskop erkennt man, dass dies auf einer allmählichen Bildung gut ausgebildeter quadratischer Tafeln von schwach röthlicher Farbe beruht, welche endlich nach hinreichend langem Kochen allein ungelöst zurückbleiben. Man muss nun durch ein heisses Filter filtriren, denn die Lösung setzt beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge eines in blauvioletten Nadeln sich ausscheidenden Körpers ab, und nachdem man mit heissem Alkohol ausgewaschen hat, bleibt auf dem Filter das reine Reactif als pulverförmiger, aus mikroskopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Als ich ein solches Präparat in Steinkohlenöl löste, erhielt ich es einmal in langen, sehr brüchigen Nadeln krystallisirt, ein anderes Mal aber in flachen nadelförmigen Blättern.

Die Analyse wurde mit dem in langen Nadeln krystallisirten Präparate ausgeführt und gab folgende Resultate:

0,424 Grm. gaben 0,881 Grm. Kohlensäure = 56,667 p.C. Kohlenstoff, und 0,083 Grm. Wasser = 2,174 p.C. Wasserstoff.

0,500 Grm. gaben 36,8 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.

Barometerstand = 9,24 p.C. Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_6N_2O_6$.

		Ber.	Gef.
C ₁₄	168	56,376	56,667
H ₆	6	2,013	2,174
N ₂	28	9,396	9,245
O ₆	96	32,215	31,914 als Verlust
	298	100,000	100,000

Diese Formel aber hat schon Anderson für einen Binetroxanthracen genannten Körper aufgestellt, welchen er aus einer durch langes Kochen von Anthracen mit Salpetersäure erhaltenen harzartigen Masse durch Erhitzen mit einer kleinen Menge Alkohol ausgezogen hatte, und welchen er als rothes, beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich ausscheidendes, nur wenig Disposition zum Krystallisiren zei-

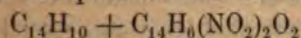
gendes Pulver beschreibt. Die Analyse dieses Körpers hatte ihm aber 58,66 p.C. Kohlenstoff und 2,73 p.C. Wasserstoff gegeben*), also 2,29 p.C. Kohlenstoff und 0,71 p.C. Wasserstoff mehr als die Formel verlangt, und da ausserdem für den angenommenen Stickstoffgehalt gar keine Beweise beigebracht sind, so erscheint die Formel sehr problematisch. Da aus dem angeführten hervorgeht, dass Anderson's Körper in der Wärme leicht in Alkohol löslich gewesen sein muss, so weicht er schon durch diese Eigenschaft bedeutend von meinem Reactif ab, welches in Alkohol höchstschwerlöslich ist, und es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Anderson einen anderen Körper als den meinigen vor sich gehabt hat, und dass aus der blossen Aufstellung der Formel keine Ansprüche auf die Entdeckung meines Reactifs für ihn abgeleitet werden können. Den Namen Binitroxanthracen nehme ich deshalb für mein Reactif nicht an, weil ich überhaupt meinen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ nicht als Anthracen anzuerkennen gesonnen bin und mit diesem Namen vielmehr den ungefähr bei $+193^{\circ}$ C. erstarrenden Körper zu bezeichnen gedenke. Ueber den meinem Körper zu gebenden Namen will ich mich aber, wie ich schon früher erklärt habe, erst dann entscheiden, wenn ich auch die anderen bereits von mir signalisirten Kohlenwasserstoffe genauer zu charakterisiren im Stande sein werde.

2) Mit meinem Körper $C_{14}H_{10}$ giebt das Reactif, wie ich bereits früher angeführt habe, eine brillante Verbindung von prachtvoll violetter Farbe, welche in rhombischen Blättern krystallisirt. Man erhält sie, wenn man 9 Th. des Reactifs und 10 Th. des Kohlenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöls löst, und die durch ein heisses Filter heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 25 p.C. mehr als das angewendete Reactif. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

0,660 Grm. gaben 1,709 Grm. Kohlensäure = 70,62 p.C. Kohlenstoff; und 0,207 Grm. Wasser = 3,48 p.C. Wasserstoff.

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. 22, part III, 1861, p. 686.

Diese Zahlen entsprechen aber der Formel

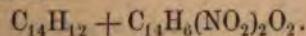


und bestätigen also die für das Reactif aufgestellte Formel:

		Ber.	Gef.
C ₂₈	336	70,59	70,62
H ₁₆	16	3,36	3,48
N ₂	28	5,88	—
O ₆	96	20,17	—
	476	100,00	

Demzufolge besteht die Verbindung in Procenten aus 37,395 Kohlenwasserstoff und 62,605 Reactif.

3) Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit obiger Formel des Reactifs hat mir die Analyse seiner Verbindung mit Stilben geliefert. Stilben, welches von Ziniu nach der Methode von Laurent aus Bittermandelöl dargestellt war, geht eine brillante, in orangerothten Blättchen krystallisirende Verbindung mit meinem Reactif ein. Die Analyse derselben führte zu der Formel



Demzufolge enthält die Verbindung in Procenten 37,657 Stilben und 62,343 Reactif.

Das Reactif verbindet sich also mit den Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Pikrinsäure, zu gleichen Mischungsgewichten. Die Existenz einer Verbindung von 1 M.G. Kohlenwasserstoff auf 2 M.G. Pikrinsäure, wie sie Limpricht von seinem künstlichen Anthracen beschrieben hat, kann ich, gestützt auf vielfache Erfahrungen, nicht zugeben, und muss annehmen, dass Limpricht mit einem Gemenge zu thun gehabt hat.

4) Die aus der Verbindung meines Kohlenwasserstoffs C₁₄H₁₀ mit Pikrinsäure schon 1857 abgeleitete, und jetzt durch seine Verbindung mit meinem Reactif bestätigte Formel hat durch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes noch eine weitere Bestätigung erhalten. Diese Bestimmung ist von Herrn Troost im Schwefeldampfe ausgeführt worden.

Aus den erhaltenen Resultaten berechnet sich das spec. Gew. des Dampfes = 6,3; die theoretische Dichtigkeit, auf 2 Volumina berechnet, beträgt aber 6,145.

5) Zur Darstellung des Materials für meine Untersuchungen wurde vielfach Steinkohlenöl angewendet. Bei Anwendung von englischem Oel erhielt ich zweierlei krystallisierte Verbindungen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure. Bei Wiederholung der Versuche mit französischem Oel aus der Fabrik von Coupier in Passy sind meine früheren Resultate vollkommen bestätigt worden.

In der Fabrik von Coupier wurde mir auf meine Anfrage nach höher siedenden Oelen ein solches gezeigt, welches circa $+ 150^{\circ}$ C. zu kochen begann, dessen Kochpunkt aber sehr bald steigerte und welches mir als nur einige procente Naphtalin enthaltend bezeichnet wurde. Da ich wusste, dass daraus eine grosse Menge von der in Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung erhalten werden konnte, so gab ich diese eine reiche Ausbeute schweren Oels, so dass ich 44 Kilogramm dieses Oels der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen.

In dem Oele wurde zuerst in grossen Glaskolben 4 Th. desselben 1 Th. rohe käufliche Pikrinsäure hinzugefügt und nachdem die Unreinigkeiten, zu denen eine kleine Menge einer wässerigen Flüssigkeit gehörte, abgeseigt worden, die heisse Lösung klar abgegossen in einem grossen Glasgefässe in der Zimmertemperatur zur Krystallisation überlassen. Am anderen Tage war die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen erfüllt, welche zuerst auf einem Leinentuche gesammelt und in ein Gefäss möglichst von anhängender Oellösung befreit, zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme weiter getrocknet wurden. Ich erhielt eine trockne Verbindung, von welcher je 800 Gramm in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Ammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Es ging zuerst ein öltiger, in Wasser zu Boden sinkender Niederschlag über, bald aber erstarrte dieses öltige Destillat und sein Schmelzpunkt stieg fortwährend, so dass das Kahlrohr erhalten werden musste, um nicht verstopft zu werden. Nur noch reine Wasserdämpfe übergingen, wurde die Flüssigkeit des pikrinsauren Ammoniaks noch heiss in verdünnte

felsäure gegossen und nach dem Erkalten die Pikrinsäure durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen wiedergewonnen, um wieder von neuem angewendet zu werden.

Die Ausbeute an Naphtalin und schwerem Oele von dieser ersten Krystallisation konnte nicht bestimmt werden, denn es hatte sich das Kühlrohr verstopft und als das darin festgewordene gewaltsam herausgeschleudert wurde, ging ein nicht unbeträchtlicher Theil des Destillats verloren. Das übriggebliebene Gemenge von festem Naphtalin mit einer Auflösung desselben in Oel hat mir bei der sogleich anzuführenden Behandlung noch über 600 Grm. trockenes Naphtalin gegeben und mehr als doppelt so viel Oel. Es wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, und der auf demselben bleibende Krystallbrei in einer Presse stark ausgepresst, das flüssige Product aber einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° der Ruhe überlassen, wobei es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur auf ein Filter gebracht und der darauf zurückbleibende Krystallbrei abermals gepresst, das Flüssige aber, welches noch immer viel Naphtalin aufgelöst enthielt, der Destillation mit Wasser unterworfen*). Da der ölartige Körper viel leichter mit den Wasserdämpfen übergeht als das Naphtalin, so kann man die beiden Substanzen auf diese Weise, einigermassen wenigstens, von einander trennen. Eine weitere Trennung ist mir dadurch gelungen, dass ich das naphtalinhaltige Oel in einer Retorte im Chlorcalciumbade erhitzte, während ich mittelst eines bis auf den Boden reichenden Rohres einen Luftstrom durchleitete; das Kühlrohr war mit einer kalmachenden Mischung umgeben, damit nur das nicht erstarrende Oel in den Recipienten übergehe und die Temperatur des Bades wurde bis auf 150° C. und höher gesteigert. Auf diese Weise gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren

*) Um von dem flüssigen Producte möglichst wenig zu verlieren, kann man das gepresste Naphtalin noch zwischen Fliesspapier pressen, und dieses, so wie das zum Pressen benutzte Leinen, dann der Destillation mit Wasser unterwerfen.

von Naphtalin mit über*) und erst gegen das Ende der Destillation erstarrte das Destillat im Kühlrohre zu einem Oel durchdrungenen krystallinischen Masse.

Leichter frei von Naphtalin als aus der ersten Krystallisation der pikrinsauren Verbindung erhielt ich den reinen Körper aus den folgenden Krystallisationen, denn die gossene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowohl wenn ich sie einer niedrigeren Temperatur aussetzte, als auch wenn ich von neuem darin Pikrinsäure auflöste, und zwar erst diese späteren Krystallisationen erst nur sehr wenig später gar kein Naphtalin mehr. Schon als ich die im Destillat keine Krystalle mehr gebende obige Mutterlauge einer Temperatur hindurch einer Temperatur von -4° C. aussetzte, so erhielt sich aus ihr noch 2075 Grm. nadelförmige Verbindung, die diese gab beim Zersetzen durch Ammoniak 607 Grm. (29,2 p.C.) eines ganz flüssigen Oels, welches selbst bei -15° C. erstarrte und erst bei der Destillation oder bei der angeführten Probe einen Gehalt an Naphtalin zu erkennen gab.

In der der Kälte ausgesetzt gewesenen Mutterlauge erhielt ich nun zum zweiten Male Pikrinsäure gelöst und zwar im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 8 Th. Flüssigkeit, wozu 4 Kilo Pikrinsäure gebraucht wurden. Daraus waren nach anderen Tage bei der Zimmertemperatur 2330 Grm. Verbindung angeschossen, welche 665 Grm. (28,5 p.C.) eines Oels eine sehr geringe Menge Naphtalin enthaltenden Oels gaben. Bei der Abkühlung bis auf $+8^{\circ}$ C. lieferte diese Lösung weitere 2230 Grm. Verbindung, durch deren Zersetzen 670 Grm. (30,0 p.C.) eines kaum noch Spuren von Naphtalin enthaltenden Oels erhalten wurden, und als die Mutterlauge noch einige Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0° ausgesetzt gewesen war, hatten sich in ihr noch 1430 Grm. Verbindung gebildet, welche 450 Grm. (31,57 p.C.) eines Naphtalin mehr erkennen lassenden Oels gaben.

*) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man Tropfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit in der Luft liegen lässt; dabei verflüchtigt sich das Oel ziemlich leicht, während das viel mehr Zeit zur Verflüchtigung bedürftende Naphtalin krystallinisch zurückbleibt.

Es wurde nun noch zum dritten Male Pikrinsäure in der Mutterlauge gelöst und zwar 1600 Grm. auf die ganze Menge derselben, wodurch 2250 Grm. Verbindung erhalten wurden, welche 606 Grm. (26,6 p.C.) eines ebenfalls von Naphtalin ganz freien Oels gaben. Bei einer vierten Auflösung von Pikrinsäure aber erhielt ich selbst durch mehrtägiges Stehen in starker Kälte keine nadelförmige Verbindung mehr, sondern nur grosse Krystalle von Pikrinsäure, aus welchen kein blattartiges Product erhalten wurde. Beim Erwärmen, wobei sowohl von der nadelförmigen als auch noch leichter von der weiter unten zu beschreibenden zweiten Verbindung der Kohlenwasserstoff einfach abdunstet, während die Krystalle matt werden und ihre Durchsichtigkeit verlieren, veränderten sich diese Krystalle gar nicht, aber es ergab sich dabei, dass ihnen hier und da einzelne kleine rhombische Tafeln aufsaßen, welche einer Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Pikrinsäure angehören mussten, da sie jedenfalls in Folge einer Abdunstung von Kohlenwasserstoff trübe geworden waren und sich nun deutlich auf den klar gebliebenen Pikrinsäurekrystallen abgränzten.

Das auf diese Weise erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich in jeder Hinsicht wie ein Gemenge aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern, denn es besitzt keinen constanten Siedepunkt und gleichzeitig mit diesem steigt bei der Destillation auch das spec. Gew. des Destillats. So zeigte z. B. die aus 1435 Grm. Pikrinsäureverbindung erhaltene Portion ein spec. Gew. von 0,978 bei $+ 15^{\circ}$ C. und begann bei $+ 158^{\circ}$ C. zu sieden. Das spec. Gew. des

zwischen 158 und 160° C. Uebergegangenen, war	0,947,
" 165 " 170° C. " "	0,977,
" 174 " 178° C. " "	1,004,

und der, allerdings braune, Rückstand im Destillationsgefäße hatte sogar ein spec. Gew. von 1,026.

Aus diesem Gemenge lässt sich nun durch sorgfältige fractionirte Destillation ein Oel abscheiden, welches durch seinen hohen Kochpunkt ($+ 178-180^{\circ}$ C.) und sein hohes spec. Gew. (1,01 bei $+ 20^{\circ}$ C.) besonders bemerkenswerth ist. Dieses Product wird gegenwärtig von mir gemeinschaftlich

mit Prof. Mendelejeff einer genaueren Untersuchung unterworfen und es ist darüber bereits in der chemischen Section der ersten Versammlung russischer Naturforscher eine vorläufige Mittheilung gemacht worden, welche bald im Drucke erscheinen wird und der ich hier nicht vorgreifen will.

6) Ausser dem im vorigen Abschnitte abgehandelten schweren Oele acquirirte ich in der Fabrik von Coupiers noch 84 Kilo eines leichteren Oels, welches bei $+ 125^{\circ} \text{C.}$ zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge zu erkennen gab. Gegen Pikrinsäure verhielt sich dieses Oel eigenthümlich, denn während die früher von mir damit bearbeiteten Oele beim Zusammenbringen mit geringen Mengen von Pikrinsäure klar blieben, indem nur eine einfache Auflösung stattfand, trat hier zuerst eine Trübung ein und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben, sehr voluminösen Niederschlags, welcher aus feinen mikroskopischen Nadeln oder haarförmigen, gekrümmten und gewundenen Krystallisationen bestand. Dieses Verhalten hat, wie ich im nächsten Abschnitte zeigen werde, in einem Alkaloidgehalte des Oels seinen Grund, und ich konnte daher dieses leichtere Oel erst dann eben so wie das schwerere behandeln, nachdem ich ihm so lange Pikrinsäure in kleinen Mengen zugesetzt hatte, bis keine weitere Ausscheidung von Alkaloidsalz mehr stattfand.

Von dem so gereinigten Oele wurden 42 Kilo in Arbeit genommen und nachdem darin 10,5 Kilo Pikrinsäure heiss gelöst worden waren, die noch warme Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Dabei krystallisirte zuerst Pikrinsäure in schönen Krystallen, allein beim Stehen in der Kälte wurden diese nach und nach wieder aufgelöst und statt ihrer bildeten sich allmählich schöne Krystalle der bereits in der obengeführten Notiz in den Comptes rendus angezeigten Verbindung. Diese Umwandlung geht je nach dem Gehalte des Oels an mit Pikrinsäure verbindbarem Kohlenwasserstoffe und je nach der Temperatur schneller oder langsamer vor sich; oft war eine Nacht dazu hinreichend, manchmal aber auch mehrere Tage erforderlich. Die Umwandlung ist erst dann als vollendet zu betrachten, wenn in einer herausge-

genommenen Probe sämmtliche Krystalle bei gelinder Erwärmung trübe werden und sich unter Abdunstung eines eigenthümlich aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffs mit Beibehaltung ihrer Form in ein leicht zerreibliches Aggregat mikroskopischer Pikrinsäurekrystalle verwandeln.

Die Krystalle der Verbindung, welche an den Wänden oft einzelne schön ausgebildete Krystalle, auf dem Boden des Gefässes aber gewöhnlich zusammenhängende Krusten bildet, wurden nach dem Abgiessen der Oellösung auf Papier gelegt und durch gelindes Pressen zwischen demselben möglichst schnell von anhängender Flüssigkeit befreit, dann aber entweder sogleich mit Wasser und Ammoniak der Destillation unterworfen oder vorläufig in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, weil beim Liegen an der Luft schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht ein Theil ihres Kohlenwasserstoffs abdunstet.

In der von der ersten Krystallisation abgegossenen Mutterlange wurden abermals 10 Kilo Pikrinsäure gelöst und wie oben verfahren, worauf auch noch in 24 Kilo der von der zweiten Krystallisation abgegossenen Lösung nochmals 6 Kilo Säure gelöst und auch diese Lösung wie die früheren behandelt wurde. Von diesen 3 Krystallisationen wurden zusammen 20115 Grm. Verbindung erhalten, welche durch Zersetzen mit Ammoniak 2057 Grm., also 10,22 p.C. Oel gab. Diese Zahl kann aber nur als annähernd richtig angenommen werden, denn bei der Flüchtigkeit des Oels ist es unmöglich Verluste zu vermeiden und deshalb will ich auch die von den einzelnen Portionen erhaltenen Ausbeuten anführen, welche um mehr als 1 p.C. unter einander differiren.

3788 Grm. Verbindung gaben 394 Grm. Oel = 10,40 p.C.			
1927	"	"	195 " " = 10,12 "
2470	"	"	252 " " = 10,20 "
2935	"	"	280 " " = 9,54 "
1560	"	"	148 " " = 9,51 "
1120	"	"	116 " " = 10,35 "
2740	"	"	292 " " = 10,65 "
3575	"	"	380 " " = 10,63 "
20115 Grm.			2057 Grm.

im Mittel 10,22 p.C. Oel.

Da ich beabsichtigte, wenigstens einen Theil des in Arbeit genommenen Oels so lange immer wieder von neuem mit Pikrinsäure zu behandeln, bis keine Verbindung mehr daraus zu erhalten sei, so hatte ich schon am 13. Januar d. J. 13600 Grm. der von den eben angeführten Versuchen nachgebliebenen Oellösung vorgenommen, und habe daraus auch 13 Portionen Oel nacheinander gewonnen; da aber jede Auflösung zwei und bei geringerer Kälte auch mehrere Tage in Anspruch nahm, so hatte sich die Arbeit bis zum 16. März hingezogen und ich konnte sie, wegen Mangels an Kälte, in diesem Winter nicht zu Ende bringen, was ich aber im nächsten Winter nachzuholen beabsichtige. Hier folgt eine Tabelle über die Resultate dieser 13 Krystallisationen, der ich noch eine andere über 5 mit einer anderen Menge derselben Oellösung erhaltene Krystallisationen anschliesse.

	Menge der angewendeten Mutterlauge	Menge der darin aufgelösten Pikrinsäure	Menge der erhaltenen Verbindung	Menge des aus d. Verbind. erhaltenen Oels	Procentgehalt d. Verbindung an Oel
	13600 Grm.	3400 Grm.	3600 Grm.	392 Grm.	10,90
	12000 "	3000 "	2815 "	290 "	10,30
	11500 "	2875 "	2490 "	255 "	10,24
	11000 "	2750 "	2833 "	301 "	10,62
Zweite Reihe.	10250 "	2560 "	2360 "	251 "	10,53
	9500 "	2375 "	2340 "	232 "	9,91
	9000 "	2250 "	2340 "	256 "	10,94
	8600 "	2150 "	1980 "	216 "	10,91
	8200 "	2050 "	1620 "	183 "	11,29
	7800 "	2000 "	1860 "	195 "	10,45
	7600 "	1900 "	2017 "	175 "	5,65
	7200 "	1800 "	1790 "	179 "	10,00
	6800 "	1700 "	1467 "	86 "	5,86

28912 Grm. 3011 Grm.

im Mittel 10,41 p.C.

	10600 Grm.	2650 Grm.	2335 Grm.	243 Grm.	10,40
Dritte Reihe.	10000 "	2500 "	2150 "	243 "	11,30
	9400 "	2350 "	2305 "	240 "	10,41
	8800 "	2200 "	2060 "	231 "	11,21
	8200 "	2050 "	1913 "	185 "	9,67
			10763 Grm.	1142 Grm.	

im Mittel 10,61 p.C.

Zu diesen Tabellen ist zu bemerken, dass die Pikrinsäure nicht gleichmässig war, sondern oft unzersetztes Ammoniaksalz enthielt, welches ungelöst zurückblieb; die auffallenden Differenzen in den Mengen der erhaltenen Verbindung haben grösstentheils in diesem Umstande ihren Grund, zum Theil aber auch in den verschiedenen Temperaturen, welchen die Lösungen ausgesetzt gewesen waren, und welche zwischen $+0,5^{\circ}$ und $-27,5^{\circ}$ R. schwankten. Die Differenzen in dem Gehalte der Verbindung an Oel sind in den unvermeidlichen Verlusten durch die obenerwähnte Abdunstung und vielleicht auch in zuweilen unvollständigem Befreien der Verbindung von anhängender Mutterlauge zu suchen. Im Allgemeinen stimmen aber die Mittel der einzelnen drei Versuchsreihen, 10,22, 10,41 und 10,61 p.C., so genau untereinander, als man es bei in so grossem Maassstabe angestellten Operationen verlangen kann, denn es sind ja nahe an 60 Kilo Pikrinsäureverbindung dargestellt und daraus mehr als 6 Kilo Oel erhalten worden.

Die Ausbeute aus dem Oele berechnet sich nun folgendermaassen. In der ersten Versuchsreihe sind von dem in Arbeit genommenen Oele 4,9 p.C. aus Pikrinsäureverbindung abgeschiedenes Oel gewonnen worden, in der zweiten aber, welche eine Fortsetzung der ersten ist, und zu welcher nach Abzug von 600 Grm. in Lösung genommener Pikrinsäure 13000 Grm. Oel angewendet worden sind, 23,1 p.C., zusammen also 28 p.C.

Diese Menge muss aber unbedingt zu klein erscheinen, wenn man in Erwägung zieht, dass bei jeder Krystallisation durch Einziehen in Papier, Verdampfen bei der Bearbeitung etc. Flüssigkeit verloren ging, und man kann daher annehmen, dass ohne diesen Verlust aus dem angewendeten Oele über 30 p.C. an mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen erhalten worden wären. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich sehr viel weniger Ausbeute erhalten, was ich dem Umstande zuschreibe, dass in der Fabrik von Coupier die Trennung der Oele von verschiedenen Kochpunkten sehr vollständig ausgeführt wird, während das von mir früher angewendete Oel nur sehr unvollkommen fractio-

nirt worden war. Wenn ich ferner früher eine Verbindung mit Pikrinsäure von bis 14 p.C. Oelgehalt erhielt, so liegt Grund davon wahrscheinlich in demselben Umstande. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass diese letztere Verbindung eine Beimengung eines Kohlenwasserstoffs enthält, welcher in dem Oele von Coupier gar nicht enthalten ist.

Die Krystalle der in Rede stehenden Verbindung, welche in vollkommen reinem Zustande eine schön citronengelbe Farbe besitzt, oft aber durch geringe Beimengungen organischer Verunreinigungen dunkel schmutzig gelb oder gefärbt ist, sind von Kokscharoff untersucht worden (Original).

Die Krystallform der Verbindung gehört dem *monoklinischen* Krystallsysteme an. Die Verbindung bestand aus grösseren Krystallen von ungefähr 7 Mm., theilweise kleineren von nur 1 Mm. grösstem Durchmesser. Die grösseren Krystalle waren tafelförmig und von dunkel orangefarbener Farbe, die kleineren dagegen hatten ein mehr prismatisches Ansehen und eine schön citronengelbe Farbe; beide verwittern schnell an der Luft, und sind daher zu genauen Messungen ganz untauglich.

Die einzelnen Portionen des aus allen diesen verschiedenen Krystallisationen abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs waren untereinander fast vollkommen gleich; sie besaßen ein fast gleiches spec. Gew., welches nur zwischen 0,865 und 0,866 schwankte, und eben so einen fast gleich hohen Siedepunkt, welchen ich bei den ersten Mengen nur um wenige Grade höher fand, als bei den letzten. So begann die zweite Menge der ersten Reihe bei $+127^{\circ}$ C. zu sieden, die letzte Menge der zweiten Reihe dagegen schon bei $+125^{\circ}$ C. bei allen aber war der Kochpunkt nicht constant, sondern stieg allmählich bis gegen $+140^{\circ}$ C., so dass auch das Oel also ein Gemenge ist. Seinen Geruch finde ich verschieden von dem des Steinkohlenöls, aus dem es abgezogen ist, und zwar eigenthümlich blumenduftartig, besonders deutlich beim Abdunsten aus der Pikrinsäurebindung auf einer erwärmten Platte hervortritt. Gelegentlich beabsichtige ich die ganze mir zu Gebote stehende Quan-

desselben einer sorgfältigen fractionirten Destillation zu unterwerfen, und werde die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen; auch über das Verhalten dieses Oeles gegen Pikrinsäure werde ich noch weitere Versuche anstellen, und kann darüber schon jetzt vorläufig sagen, dass die Verbindung desselben mit Pikrinsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur sich bildet.

Im vergangenen Winter habe ich auch einige Versuche über das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluol, Xylol und Cumol gegen Pikrinsäure angestellt. Ich hatte durch die Güte des Herrn Coupier ungefähr ein Liter Toluol und ebensoviel Xylol erhalten, ausserdem aber aus der Fabrik von Coblenz Frères (in la Briche bei St. Denis) je ein Kilo von folgendermaassen bezeichneten Substanzen (und zwar zu dem hohen Preise von 10 Francs per Kilo) käuflich erworben.

Toluol pour Nitrotoluol liquide 109—112°,

Toluol pour Nitrotoluol cristallisé 110—112°,

Xylol 136 à 140°,

Cumol 149—152°.

Von diesen Substanzen zeigten das Toluol von Coupier, das Xylol von Coupier und Coblenz und das Cumol von Coblenz beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure ganz dasselbe Verhalten wie das leichtere Oel von Coupier, und alle diese Körper waren also nicht hinreichend von Alkaloiden gereinigt worden. Sie wurden daher zuerst so lange mit geringen Mengen Pikrinsäure behandelt, als noch ein Niederschlag sich bildete, und erst nachdem dieser durch Filtration davon getrennt war, Pikrinsäure im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 4 Th. Oel darin heiss gelöst und die Lösungen zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Dabei entstanden Krystalle, welche der oben beschriebenen Verbindung in Form und übrigen Verhalten vollkommen ähnlich waren und aus denen bei der Destillation mit Ammoniak Oele erhalten wurden, deren Kochpunkte für das Toluol und Xylol wenigstens denen der angewendeten Oele entsprachen. So gab das Toluol von Coupier und ebenso die beiden Arten Toluol von Coblenz ein ungefähr bei +109—110° C. kochendes Oel,

dessen Kochpunkt bei der Destillation nur bis auf $+134^{\circ}$ C. stieg, aus dem Xylol von Coupier sowohl als aus dem Xylol von Coblenz aber wurde ein Oel erhalten, welches bei $+134^{\circ}$ C. zu kochen begann und bei der Destillation gegen $+140^{\circ}$ C. stieg. Aus dem Cumol von Coblenz erhielt ich aus verschiedenen Krystallisationen ein Oel, welches bald bei $+138^{\circ}$ C. und bald bei $+142^{\circ}$ C. zu kochen begann. Das Eintreten der wärmeren Jahre hindert mich aber auch bei diesen Oelen verhindert, die Behandlung mit Pikrinsäure so lange fortzusetzen, als sich noch eine Verbindung bildete und ich konnte daher nicht ausmitteln, durch Pikrinsäure Ausziehbares in diesen Oelen enthalten ist und ob nicht vielleicht alles Oel vom Kochpunkte des Cumols und des Xylols mit Pikrinsäure verbindbar sei. Die Frage glaube ich auf Grundlage folgender Versuche nicht verneinen zu können. Ich übergoss in Stöpselgefässen grosse Krystalle von Pikrinsäure mit ihrem vierfachen Gewicht folgender Substanzen:

- 1) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem leichten Oele von Coupier erhalten worden war;
- 2) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem Xylol von Coblenz erhalten worden war; und
- 3) des rohen Xylol von Coblenz, welches vor dem Destilliren eine kleine Menge Pikrinsäure von seinem Alkalien befreit worden war.

Als diese drei Gläser bei der gewöhnlichen Temperatur der Ruhe überlassen wurden, fand ich in 1 und 2 dass Pikrinsäurekrystalle schon nach einigen Stunden so zusammenbacken, dass sie bei leichtem Umschütteln nicht auseinander fielen, während in 3 noch nach 48 Stunden alle Krystalle lose auf dem Boden lagen und bei leichtem Umschütteln zergerührt wurden. Beim Herausnehmen von Proben aus allen drei Gläsern nach 48stündigem Stehen wiesen sich die aus 1 und 2 als vollkommene, in 3 dagegen als Wärme sich zersetzende Verbindung, die aus 3 das

unveränderte Pikrinsäure. Als ich nun das Glas 3 in einem Eiskeller einer Temperatur von 0° aussetzte, waren nach 48 Stunden auch in ihm alle Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung umgewandelt. Offenbar war also das Xylol von Coblenz ein Gemenge von mit Pikrinsäure verbindbarem und unverbindbarem Oele, worin letzteres der Umwandlung der Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung des ersteren bei der gewöhnlichen Temperatur Hindernisse entgegensetzte.

Dass im Steinkohlenöle mit Pikrinsäure unverbindbare Oele vom Kochpunkte des Xylols und wahrscheinlich auch des Toluols vorkommen, geht schon aus meinen früheren Versuchen hervor. Im Winter 1861—62 hatte ich eine beträchtliche Menge Oel englischen Ursprungs so lange mit Pikrinsäure behandelt, bis auch bei längerem Stehen in starker Kälte keine Verbindung mehr sich bildete, sondern nur Pikrinsäurekrystalle anschossen, dann war die von letzteren abgegrössene Oellösung durch Schütteln mit ammoniakhaltigem Wasser von Pikrinsäure befreit, das Oel durch Destillation noch weiter gereinigt und so aufbewahrt worden. Jetzt nun habe ich eine 1400 Grm. wiegende Menge solchen Oels, welches bei $+140^{\circ}\text{C.}$ zu sieden begann, der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch sehr bald ein bei $+123^{\circ}\text{C.}$ siedendes Oel abscheiden können, so dass also das durch Pikrinsäure erschöpfte Oel noch Körper enthält, deren Kochpunkt dem eines Gemenges von Toluol und Xylol entspricht. Ich zweifle nicht daran, dass es gelingen wird, aus solchem erschöpften Oele ganz eben so wie aus dem gar nicht mit Pikrinsäure behandelten Steinkohlenöle Kohlenwasserstoffe von constantem Siedepunkte abzuscheiden und es scheint mir nichts der Annahme entgegen zu stehen, dass auch flüssige Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen können, wie ich diess bei zwei festen gefunden habe, welche in dem einen Zustande mit Pikrinsäure und meinem Reactif sich leicht verbinden, in dem anderen aber gegen beide diese Substanzen gänzlich indifferent verhalten. Darüber können nur weitere Versuche Aufklärung geben, eines aber scheint sich mir aus meinen Beobachtungen schon jetzt zu

ergeben, die Unerlässlichkeit der Behandlung der Söle mit Pikrinsäure nämlich, sowohl als Trennungsmittel, als auch als Prüfstein für die Reinheit der Oele. Bei der Prüfung auf Reinheit erinnere ich an die Auffassung, dass die Verunreinigung von Cumol durch ein schweres Oel (f. Chem. 1866, p. 200) und kann auch noch eine andere gehörige Beobachtung mittheilen.

Von H. Rose hatte ich im Jahre 1862 kleine Mengen von Retinyl und Retinol erhalten, welche ihm seine Entdeckern dieser Substanzen mitgetheilt worden. Diese habe ich schon vor einiger Zeit der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure zugesetzt, daraus 0,7 Grm. nadelförmige Verbindung erhalten, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2 Grm. Naphtalin ohne alles flüssige Product gab. Bei nochmaliger Lösung von Pikrinsäure in der nachgebliebenen Lösung erhielt ich nur Pikrinsäurekrystalle; das Verhalten dieser in niedriger Temperatur konnte ich nicht untersuchen.

Die Auflösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Naphtalin erstarrte beim Erkalten fast vollständig durch Bildung von nadelförmigen Krystallen, von denen 1,39 Grm. erhalten wurden, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2 Grm. Naphtalin bei + 45° C. vollkommene Lösung gaben. Als in der rückständigen Oellösung noch 0,1 Grm. Pikrinsäure gelöst wurden, erstarrte die Lösung beim Erkalten ebenfalls und lieferte 0,78 Grm. nadelförmige Verbindung, aus welcher ein bei + 35° C. ganz flüssiges, bei + 10° C. erstarrendes Oel erhalten wurde. Dieses enthielt also ausser Naphtalin auch ein schweres Oel, welches sich also ganz ähnlich dem schweren Oele von H. Rose verhielt. Weitere Versuche konnte ich mit diesen Substanzen wegen Mangel an Material nicht anstellen.

7) Im vorhergehenden Abschnitte habe ich häufig erwähnt, dass das leichte Oel aus der Lösung von Coupier beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure sogleich trübte und einen voluminösen krystallinen Niederschlag

den Niederschlag ausschied, welcher in einem Alkaloidgehalte seinen Grund hatte, und dass ein gleiches Verhalten auch Oele zeigten, welche ich aus den Fabriken von Coupier als Toluol und Xylol und von Coblenz Frères als Xylol und Cumol erhalten hatte. Die beiden obenerwähnten Arten von Toluol aus der Fabrik von Coblenz waren ganz frei von Alkaloid, ein Toluol aber, von welchem ich vor Kurzem 9 Kilo aus der Fabrik von Coupier (zu 2 Francs das Kilo) erhalten habe, und bei dessen Bestellung ich besonders darum gebeten hatte, mir ein eben so reines Präparat zu bereiten, wie diess für Herrn Berthelot geschehen war*), gab einen bedeutenden Niederschlag beim Zusammenbringen mit kleinen Mengen von Pikrinsäure, welcher auf einen beträchtlichen Alkaloidgehalt hindeuten liess. Um diesen wenigstens annähernd zu bestimmen, versetzte ich 1 Liter des Toluols mit 10 Grm. in feinen Blättern krystallisirter Pikrinsäure und da eine von dem hellgelben Niederschlage abfiltrirte Probe auf neuen Zusatz von Pikrinsäure keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, so wurde der selbst nach mehreren Stunden ruhigen Stehens noch so voluminöse Niederschlag, dass er mehr als die Hälfte der Flüssigkeit erfüllte, auf einem Filter gesammelt, mit etwas alkaloidfreiem Toluol ausgewaschen und getrocknet. Es wurden auf diese Weise gegen 10 Grm. pikrinsaures Alkaloidsalz erhalten, welches, mit Wasser und Aetzkali der Destillation unterworfen, ein in Wasser gelöstes, durch Aetzkali über aus dieser Lösung abscheidbares, sehr stark riechendes hartes Alkaloid gab. Um dieses etwas genauer studiren zu können, wurden jetzt noch 9 Liter Toluol durch Pikrinsäure gefällt, alles erhaltene Salz durch Destillation mit Wasser und Aetzkali zersetzt und aus dem Destillate das Alkaloid durch Aetzkali abgeschieden. Dadurch erhielt ich aus 100 Grm. pikrinsauren Salzes mehr als 25 Grm. Alkaloid, welches bei ungefähr $+ 97^{\circ} \text{C.}$ zu kochen begann, dessen Kochpunkt aber bei der Destillation nur sehr langsam höher lag. Als Destillat wurde ein farbloser Körper erhalten, dessen erste, gegen 8 Grm. betragende Menge bei $+ 95^{\circ} \text{C.}$

kochte, worauf 11 Grm. von $+99^{\circ}$ C. Kochpunkt, dann noch 5 Grm. von $+109^{\circ}$ C. Kochpunkt überging, bis ein geringer Rückstand in der Retorte löste sich nicht mehr in Wasser auf, sondern enthielt eine kleine Menge feinen, krystallinischen Niederschlags aufgeschwemmt in der Flüssigkeit ein schillerndes, wolkiges Ansehen. Beim Filtriren die Poren des Filters bald verstopfte, die violette Verbindung, welche der auf dem Filter gebliebene Körper mit meinem Reactif gab, erkannte ich, es eine Spur Kohlenwasserstoff war, welcher wahrscheinlich nur zufällig in das Alkaloid gekommen war.

Den obigen Zahlen zufolge hatte ich also das Alkaloid aus dem Toluol von Coupier ungefähr 0,5% Alkaloid abgeschieden, was mir in Anbetracht des hohen nöthigen Niederschlags überraschend wenig erschien. Dieses geringen Gehalts müsste es aber doch, wenn dass das Toluol in der Fabrik von Coupier in reiner Form erhalten wird, wie das von mir untersuchte, Herr H. leicht sein, grössere Mengen dieses Alkaloids für die Darstellung darzustellen. Den angeführten Kochpunkten und übrigen Eigenschaften zufolge besteht dasselbe hauptsächlich aus Cespitin, und es ist sehr leicht, daraus ein reines kochendes Product zu erhalten, welches wahrscheinlich Alkaloid in reinem Zustande ist.

Auch das aus dem leichten Oele von Coupier erhaltene Alkaloid (Kochpunkt) durch Pikrinsäure gefällte Alkaloid wurde bei der Untersuchung, welche ich mit 200 Grm. des sauren Salzes angestellt habe, grösstentheils als Alkaloid denn ich erhielt zuerst 18 Grm. bei $+95^{\circ}$ C. kochendes Alkaloid und dann 11 Grm. von $+97^{\circ}$ C., 6 Grm. von $+128^{\circ}$ C. und 6,5 Grm. von $+128^{\circ}$ C. Kochpunkt.

(Fortsetzung folgt.)

XXII.

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil
der Wurzel von *Cicuta virosa*.

Von

Dr. A. H. van Ankum.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Wurzel von *Cicuta virosa* sind, so viel mir bekannt, die von Albrecht und Scheife *). Nach ihnen sollte das ätherische Oel giftig sein.

Später zeigte Simon **), dass das ätherische Oel keine giftigen Eigenschaften besitzt. Er destillirte das Oel aus 100 Pfund Wurzeln, wodurch er circa 6 Unzen erhielt. Von diesem Oele wurden einem Pferde 6 Drachmen gegeben. Das Pferd wurde dann 3 Stunden von mehreren Thierärzten beobachtet, aber weil nach dieser Zeit weder eine Veränderung in der Respiration noch ein veränderter Pulsschlag eingetreten war, glaubte er schliessen zu müssen, dass diess Oel keine giftigen Eigenschaften besitze. Auch gab er einem Kaninchen Morgens 8 Uhr 2 Quentchen Oel, aber das Thier war Nachmittags um 4 Uhr noch ganz gesund.

Der Rückstand eines alkoholischen Auszugs der getrockneten Wurzeln ergab sich als sehr giftig. Hinsichtlich des giftigen Bestandtheils bemerkt er: „Was nun die chemische Natur des Giftes betrifft, so kann ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, eine feste krystallisirbare Substanz abzuscheiden; es ist harziger ölartiger Natur, der wirksamere Theil desselben ist in Aether löslich, daher das darin enthaltene Weichharz noch giftiger ist, als das in Aether nicht lösliche Hartharz.“

Polex ***) behauptet, es sei ein flüchtiges Alkaloid in den Wurzeln zugegen, für dessen Absonderung er empfiehlt, einen mit angesäuertem Wasser dargestellten Auszug der

*) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16. Jahrg.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 258—261.

***) Arch. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.

Wurzeln mit einem Alkali zu destilliren; bei einer andern Behandlung namentlich der Wurzeln mit einem Alkali hatte Ueberschäumen stattgefunden.

Wittstein *), der das Kraut und die Samen des Schierlings auf dieselbe Weise bearbeitete wie die Wurzeln, giebt an, nur eine geringe Menge eines Oels wie von *Polex Cicutin* genannten flüchtigen Alkalien gefunden zu haben.

Endlich hat noch Prof. Trapp **) den giftigen Bestandtheil abzusondern versucht, er theilt aber das Verfahren nicht mit. Nach der Beschreibung einer Untersuchung des ätherischen Oels der Samen von *Cicuta* nur: „Die fächerige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es nicht gelungen, ihn zu erhalten.“

1) Untersuchung des ätherischen Oels.

Auch ich habe gefunden, dass das aus der Wurzel destillirte Oel, wie Simon angiebt, nicht giftig ist. Meiner Ansicht nach ist diesem Oele nicht bekannt. Nur das ätherische Oel des Samens war untersucht, welches nach Trapp ein Gemisch aus Wasserstoff Cymol und ein Aldehyd Cuminol enthält, jedoch das ätherische Oel der Wurzel einer Pflanze, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie das des Samens, es nicht für unwichtig gehalten, dasselbe zu untersuchen. Diese Untersuchung hat gelehrt, dass es in der That ein anderes ist, als das von Trapp untersuchte.

Die Quantität der zur Ausscheidung des ätherischen Oels gebrauchten Wurzeln wog 75 Kilo. Wiewohl steigernd und das letzte Destillat mit Chlornatrium gesättigt wurde, bis zur Hälfte destillirt wurde (durch welche Operation jedoch nur sehr wenig Oel gewonnen wurde) wog die Quantität aller angewandten Sorgfalt ungeachtet

*) Buchner's Rep. f. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd. Wittstein, Anl. z. chem. Anal. v. Pflanzen u. Pflth. auf Bestandtheile.

**) Dies. Journ. 74, 428—431.

mehr als 90 Grm., während Simon eine dreimal grössere Quantität, aus 100 Pfd. (50 Kilo) circa 6 Unzen (180 Grm.), der Wurzel gewann.

Um die Beschaffenheit des Oels kennen zu lernen, wurde ein Theil des vollkommen von Wasser befreiten Oels für einige Tage Untersuchungen bestimmt.

Die Untersuchungen bezogen sich:

1) auf die Reaction. Weder rothes noch blaues Lakmus- wurde geändert. Die Reaction war somit neutral.

2) Auf die Auffindung eines Aldehyds. Ich versetzte eine Probe des Oels mit einer concentrirten Lösung von

doppelt- oder dreifach schwefligsaurem Natron. Nach 24 Stunden, während

welcher Zeit beständig geschüttelt wurde, hatte jedoch noch keine Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Um

aber die Gegenwart oder Abwesenheit eines Aldehyds zu erhalten, wurde in ein enges Messröhrchen eine

abgemessene Menge des Oels und eine abgemessene Menge einer Lösung von doppelt- oder dreifach schwefligsaurem Natron gebracht, die

gut mit einem Kork verschlossen und auch während 24 Stunden beständig geschüttelt. Es hatte jedoch hier-

bei noch keine Contraction stattgefunden, denn das Volumen war noch dasselbe wie anfangs. Ein Aldehyd oder Aceton

ist also nicht im Oele vorhanden. Hieraus ergiebt sich, dass das Oel der Wurzel eine andere Zusammensetzung hat, als

das des Samens.

3) Auf die Auffindung eines zusammengesetzten Aethers. Hierfür wurde:

a) eine Probe des Oels in einem kleinen Kölbchen mit Aetzammoniak versetzt, wobei sich oft ein in Wasser unlös-

liches Amid der Säure des Aethers ausscheidet, während der dem Aether entsprechende Alkohol frei wird; hier fand jedoch keine Ausscheidung statt.

b) Ein anderer Theil, mit Barytwasser und einigen Kry-

stallen von Barythydrat, in einer kleinen Retorte gekocht. Am Ende des Versuchs zeigte sich zwar, dass eine sehr ge-

ringe Menge einer flüchtigen Säure am Baryt gebunden war, doch hielt ich es für das Wahrscheinlichste, dass das Oel, in

Gegenwart von Baryt, unter dem Einflusse von Luft und

Wärme zum kleinen Theile sich zu einer Säure oxydirt. Auch, dass das Oel, welches ursprünglich gelb geblieben, schon eine Spur einer Säure enthalten habe, welche das Lakmuspapier zu färben war, um das Lakmuspapier zu färben.

4) Wurde das Oel auf Sauerstoff geprüft. Hier wurde eine Probe des Oels mit einem Stückchen Natrium in einem kleinen Reagircylinderchen gelinde erwärmt, wodurch das Stückchen des Metalls sich gar nicht änderte, sondern blieb. Es ist also erwiesen, dass in dem Oele kein Sauerstoffhaltiger Körper vorhanden ist.

5) Wurde es auf Schwefel geprüft. Eine Probe des Oels wurde mit einem Gemische von salpetersaurem kohlen-saurem Natron behandelt und geglüht, nachher in kaltem Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, salpetersaurer Baryt zugesetzt, wodurch kein Niederschlag gebildet wurde. Es ergab sich also, dass das Oel eine schwefelhaltige Verbindung enthielt.

Es ist somit ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Weil es nicht gelang durch Abkühlung etwas festes abzuscheiden, blieb nichts anderes übrig, als die aus einer Retorte mit darin luftdicht schliessender Vorrichtung zu destilliren und die zwischen nicht zu sehr verschiedenen Siedepunkten übergegangenen Destillate gesondert aufzufangen. Durch zahlreiche fractionirte Destillationen erhielt man ein bei 166° C. siedender Kohlenwasserstoff, welcher der Hauptbestandtheil des Cicutaöls bildet, abgesondert.

Bei den fractionirten Destillationen sowohl als bei der Bestimmung des Siedepunktes war das Thermometer gesenkt, dass die Kugel sich in der Flüssigkeit befand. Diese Einrichtung hatte sich mir als die zweckmässigste gezeigt; denn als das Thermometer im Dampfe hing, zeigte es öfters, dass es bald eine höhere bald eine niedrigeren Temperatur angab, je nachdem die Flüssigkeit stärker oder weniger stark kochte.

Das spec. Gew. des gereinigten Oels wurde mit dem Pyknometers bestimmt.

Die successiven Wägungen gaben folgende Zahlen:

Fläschchen mit destillirtem Wasser .	16,6690
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	11,2259
Fläschchen mit Oel	15,2140
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	9,7709

Spec. Gew. bei 18° C. = 0,87038 in Bezug auf Wasser bei derselben Temperatur.

Die Analyse des Oels geschah durch Verbrennung des Oels mit Kupferoxyd und spätere Durchleitung von Sauerstoff, welcher aus dem sich hinten in der Verbrennungsröhre befindenden chlorsauren Kali entwickelt wurde.

Am Ende der Verbrennung waren demzufolge die Apparate mit Sauerstoff statt atmosphärischer Luft gefüllt. Um dem hierdurch entstehenden Fehler vorzubeugen, wurden sie schon vor der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gefüllt und so gewogen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0,4896 Oel gaben 0,5184 HO = 0,0576 H und 1,5832 CO₂ = 0,4318 C.
 II. 0,4213 Oel gaben 0,4455 HO = 0,0495 H und 1,3625 CO₂ = 0,3716 C.

In 100 Th. Oel	
I.	II.
11,75	11,76
88,20	88,19

Diese Zahlen führen zu der Formel C₃H₄ oder einem Polymeren:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C ₃	30	88,24	88,19	88,20
H ₄	8	11,76	11,76	11,75
	38	100,00	99,95	99,95

Nach der gefundenen Zusammensetzung gehört also der analysirte Kohlenwasserstoff zu der Gruppe der Camphene.

Weil ich es jedoch für wichtig hielt, zu wissen, ob dem von mir analysirten Oele die Formel C₁₀H₈ oder C₃H₄ oder die eines höheren Polymeren beigelegt werden muss, habe ich eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode unternommen. Da ich aber am Ende dieses Ver-

suchs den Inhalt des Ballons auf eine andere Weise be-
scheint es mir zweckmässig, das hierzu angewandte V
mitzutheilen.

Nachdem die Spitze des Ballons unter einer ab-
nen Quecksilbermenge abgebrochen war und kein Qu
mehr in dem Ballon eindrang, bestimmte ich durch
messung des in dem Gefäss gebliebenen Quecksilber
den Ballon gedrungene Menge. Ich machte nun zw
striche in seinem aufwärts gerichteten Halse, den
der Scheidungsfläche des Quecksilbers und des con
Dampfes, den anderen auf derjenigen dieses und der
diesen Stellen wurde der Hals abgebrochen, welches
gelang. Ich will nicht verneinen, dass das gleich
gleich Abspringen des Glases sehr veränderlich ist,
ich auch überzeugt, dass, wenn es gut gelingt, die
fahren das einfachste und zugleich das beste ist,
Volum der nicht ausgetriebenen Luft kennen zu lern
bekam also zwei Röhrchen, das eine mit condensirten
das andere mit Luft. Aus dem ersten entfernte ich
sigkeit und füllte es mit Quecksilber aus dem gel
Gefässe, das aufgenommene Quecksilber (welches,
ist, sehr wenig war) wurde nicht berücksichtigt.

Die Differenz zwischen dem genommenen und
rückgebliebenen Quecksilber war somit das Volum
dem Ballon aufgenommenen Menge + dasjenige de
Stelle der Flüssigkeit getretenen Quecksilbers. Es b
übrig das Volum der nicht ausgetriebenen Luft zu be
Ich that diess, indem ich aus einer Bürette Queck
das zweite Röhrchen laufen liess, bis es gefüllt war.
ich nun die Höhe des Quecksilbers von derjenigen
Füllung des Röhrchens abzog, erhielt ich die Menge
gedrückt in C.C. Ich notirte zugleich die Temper
den Barometerstand. Ausserdem hatte ich in der Ze
rend welcher alle die Messungen stattgefunden hatte
Veränderung der Temperatur beobachtet, so dass s
Unterschied zwischen der Anzahl zurtückgebliebe
Quecksilber und der ursprünglich genommenen M
mittelbar (nachdem natrlich die Correction in Bezie

das nicht ausgetriebene Luftvolum angebracht war) den Inhalt des Ballons für die bei der Messung herrschende Temperatur angab.

Die Ergebnisse der während des Versuchs gemachten Beobachtungen waren folgende:

Gewicht des offenen Ballons	56,1108 Grm.
Temperatur	15,8°
Barometerstand	763,66 Mm.
Temp. der Scale	15,8°
Temp. des Quecksilbers	16,1°
Ballon mit Dampf von 200° (197,49 Luftthermometergraden) gefüllt .	56,7525 Grm.
Temperatur	200° (Quecksilber-thermometer)
Barometerstand	762,12 Mm.
Temp. der Scale	16°
Temp. des Quecksilbers	16,7°
Volum des Quecksilbers vor der Füllung des Ballons	600 C.C.
Volum des Quecksilbers nach der Füllung des Ballons, mit Ausnahme des von der zurückgebliebenen Luft eingenommenen Raumes	332,5 C.C.
Quecksilberhöhe in der Bürette vor der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft	34,1 "
Quecksilberhöhe nach der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft	33,5 "
Temperatur	17,5°.

Die Berechnung lieferte für das spec. Gew. des Dampfes in Beziehung auf Luft 4,809, bezüglich Wasserstoff als Einheit 69,4419.

Diese Zahl führt zu dem Molekulargewichte 138,88. Durch die Elementaranalyse haben wir C und H in einem Verhältnisse gefunden, das am einfachsten durch die Formel C_5H_4 repräsentirt wird. Das der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechende Molekulargewicht = 136, steht der Zahl 138,88 am nächsten.

Aus der Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes geht hervor, dass die Molekularformel der untersuchten Verbindung $C_{20}H_{16}$ ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Oeles konnte nur sehr wenig Material verwendet werden.

Ich brachte das Oel und das Lösungsmittel jedes in ein Tropfenfläschchen, und wog in wohlverschlossenen Fläschchen von beiden eine bekannte Zahl Tropfen an. Zugleich die Temperatur beobachtet wurde, welche in den Versuchen $18,5^{\circ} C.$ betrug. Ist g das Gewicht von x Oels und g' dasjenige von a' des Lösungsmittels, so bezeichnen $\frac{g}{a}$ und $\frac{g'}{a'}$ resp. das Gewicht eines Tropfens.

Durch diese einfache Rechnung wurde ich also mit dem (mittleren) Gewichte eines Tropfens der beiden Flüssigkeiten. Nun liess ich eine bestimmte Anzahl Tropfen Oels aus dem Fläschchen in ein kleines gläsernes Gefäss fallen, das mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, und hierauf führte ich die Flüssigkeit zu, deren Löslichkeit für das Oel untersucht werden sollte. Wenn wir beobachten, dass bei diesen Versuchen das Niveau des Oels in der Löslichkeit zu untersuchenden Oels und auch des Lösungsmittels sich dauernd änderte, d. h. dass also die Gewichte der Tropfen nicht vollkommen constant sein konnte, so ist abgesehen von der beim Eingiessen stattfindenden Vermischung klar, dass die erlangten Zahlen nur ein annähernd richtiges Resultat liefern konnten.

Der Versuch lehrte, dass ein Theil Oel löslich in 4,82 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,84 und in 1 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,85, indem 325 Th. Oel von dem spec. Gew. 0,934 noch nicht im Stande war, das Oel zu lösen. Mit anderen Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff war es in allen Verhältnissen mischbar.

In Beziehung auf die lösende Kraft des Oels für feste Körper fand ich, dass es wie Terpentinöl Schwefelkohlenstoff und Jod löst. Das Oel wurde einige Zeit mit dem festen Körper geschüttelt, und nach Absetzung von diesem abgegossen.

nte keine gelbe Farbe bemerken (wahrscheinlich die Folge des geringen Volumens der Flüssigkeit). Ich setzte zu der Lösung absoluten Alkohol. Am Tage nachher sah ich, dass sich krystallinischer Schwefel ausgeschieden hatte. Das Oel trat also Schwefel auf. Phosphor wirkt ebenfalls auf das Oel, es scheidet sich aus der Bildung einer wallrathähnlichen Masse ab, wie beim Zusammenbringen von Terpentinöl und Phosphor. Jod löst sich mit einer rothen Farbe im Oele.

Das Rotationsvermögen des Oels wurde mit dem Du-Roi'schen Saccharometer untersucht. Es ergab sich, dass eine Länge von 20 Cm. Cicuten (das ist der Name, den ich dem Oele gebe) den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark rechts dreht, wie eine 1,42 Mm. dicke Quarzplatte. Als ich versuchte, die Abweichung in Bezug auf homogenes Licht zu versuchen, hatte ich nicht Oel genug mehr um das Rohr zu füllen. Da ich jedoch noch eine kleine Menge eines Destillats zwischen 166° und 174° übergegangenen besass, welche zu gering war um einer Destillation unterworfen zu werden, füllte ich die Röhre hiermit voll.

Nachdem sich die Flüssigkeiten in der Röhre gemischt hatten, wurde erstens die Drehung in Beziehung auf weisses Licht untersucht. Das Mittel aus einigen Beobachtungen lieferte nun die Zahl 1,2 statt 1,42. Das gelbe Licht wurde dargestellt dadurch, dass in die farblose Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe Chlornatrium gebracht wurde. Aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass eine Säule von 20 Cm. dieses Oels auf die Polarisationsebene des gelben Lichtstrahls denselben Einfluss ausübt, wie eine 1,36 Mm. dicke Quarzplatte. Weil nun Quarz dieser Dicke eine drehende Kraft von 29,47° hat, ist das absolute Drehungsvermögen dieses Oels, bei einer hypothetischen Dichte 1, für den polarisirten gelben Lichtstrahl = + 14,7°, welches sich ergibt aus $(a) = \frac{a}{l}$, wenn die Längeneinheit = 10 Cm. ist.

Wie die meisten Terpene verbindet sich auch Cicuten mit Wasser. Um die Einwirkung zu beschleunigen machte ich eine Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Oel in dem Verhältnisse, das Deville als das vortheilhafteste für die

Darstellung des Hydrats von Terpentinöl angiebt. Die Mischung bestand also aus 1 Th. käuflicher Salpetersäure, 3 Th. A von 85 p.C. und 4 Th. Cicuten. Weil Bertholet die von Deville angegebene Mischung statt in höfassen in flachen Schalen hinzusetzen, liess ich meine Mischung auch in einer flachen Schale stehen. Da ich jedoch einigen Tagen noch keine Krystalle beobachtete, goMischung in ein Röhrchen, das mit einem Stöpsel verwerden konnte; sie wurde hierin einige Augenblicke telt, und schon nach einer Stunde war die Masse Die Krystalle hatten den Camphorgeruch und zeig dem Mikroskop die nämliche Form wie der Terpentin

Salzsäuregas, in Cicuten geleitet, wird unter stark absorbiert. Selbst nach langem Einleiten von H sich noch keine Krystalle gebildet; dass jedoch das Oel eingewirkt hatte, ergab sich deutlich aus d Absorption, wesshalb das Röhrchen in eine Kält gebracht wurde. Die Masse wurde darin in k fest und hatte, wie die analogen Verbindungen v tinöl einen Camphorgeruch.

Chlorgas, in Cicuten geleitet, wird stark absorbiert. Freiwerden von Wärme und Entwicklung von S gas, welches durch die Nebelbildung erkennbar ist. Resultat der Einwirkung ist eine zähe, nach Camph chende Flüssigkeit. Um die Zusammensetzung zu ern wurde das Oel mehrere Stunden lang der Einwirkun gut getrocknetem Chlor ausgesetzt, und nicht eher m Einleiten aufgehört, bis keine sichtbaren Nebel mehr g wurden. Das Röhrchen, worin die Reaction stattfand, zuerst, um der Zersetzung des Substitutionsproducts beugen, in eine Kältemischung gestellt, zuletzt aber in von 30° gebracht, um die Reaction zu befördern. A selbe geendigt war, wurde das Product zur Entfernung gelösten Chlorgases während einer halben Stunde erwärmt.

Die Chlorbestimmungen geschahen durch Glu Stoffe mit chlorfreiem Kalk in einer langen Röhre. N Erkalten wurde die Röhre in einen Kolben gebracht

chem sich etwas destillirtes Wasser befand, unter Schiefhaltung des Kolbens sowohl als der Röhre vorsichtig entleert und zuerst einige Male mit verdünnter Salpetersäure, nachher mit reinem Wasser ausgespült und dieses auch in den Kolben gebracht. Diese Methode für das Entleeren der Röhre hat sich mir sehr zweckmässig gezeigt. Der Kalk wird in Salpetersäure gelöst und die zurückbleibende Kohle gut ausgewaschen.

Zum Filtrate wurde salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss gefügt und bis 50° erwärmt.

Das gefällte Chlorsilber wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, das Filter und das Chlorsilber gesondert geglüht, die silberhaltige Filterasche in den Tiegel zu dem Chlorsilber gebracht, ein wenig verdünnte Salpetersäure und ein Paar Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann abgedampft, getrocknet und geglüht.

Die zwei letzten der drei ausgeführten Analysen lieferten die folgenden Zahlen :

	Bestimmung I.		Bestimmung II.
Substanz	0,2283		0,2909
Tiegelinhalt	0,4756		0,6074
Filterasche	0,0007		0,0007
AgCl	0,4749		0,6067
Cl	0,1175		0,1501
Resultat.			
	Gef. in	Gef. in	Ber. in 100 Th. der
	0,2283 Grm.	100 Th.	durch die Formel
Best. I.	0,1175	51,46	$C_{10}H_{12}Cl_4$ vorgestellten
	Gef. in		Verbindung
	0,2909 Grm.		
Best. II.	0,1501	51,60	51,82

Hieraus ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Cicuten 4 At. Wasserstoff durch Chlor substituiert werden, dass also die Zusammensetzung dieses Substitutionsproducts ausgedrückt wird durch $C_{10}H_{12}Cl_4$.

Ich untersuchte noch die Einwirkung von Nitroprussidnatrium und Jod auf Cicuten. Nach Heppe soll ersteres ein Reagens sein auf Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oelen.

Ich fand, dass es beim Kochen mit Cicuten wie mit tinöl einen grünen oder blaulich grünen Niederschlag

Eine grössere Menge Jod, plötzlich mit Cicuten mengebracht, giebt heftige Explosion.

2) Untersuchungen in Beziehung auf den giftigen Bestandtheil.

In einigen chemischen Handbüchern findet man angezeigt, es sei in der Wurzel von *Cicuta virosa* ein giftiges Alkaloid (Cicutin) vorhanden, in Bezug aber auf Eigenschaften ist man ganz in Ungewissheit.

Dies bestimmte mich, jenen Körper zu studiren. Isolirung des sogenannten Cicutin befolgte ich das Verfahren welches Pölex und Wittstein, der erstere mit Bezug auf die Wurzel, der zweite hinsichtlich des Krautes und Samens beschrieben haben. Die frischen Wurzeln (4 Pfund) wurden mit angesäuertem Wasser ausgezogen und die gepressten Flüssigkeiten, nachdem sie einen Augenblick stehen hatten, filtrirt. Das Filtrat wurde mit einem Uebermass von Kalilauge destillirt, wobei die Erwärmung durch ein Wasserbad erfolgte, der in das Destillationsgefäss geleitet wurde. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis auf 32 C.C. eingedampft. Die eine Hälfte wurde nach dem Abdampfen mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt, der nach dem Verdunsten nur ein wenig ätherisches Oel hinterliess. Ebenso wenig nahm Chelidonium ein Alkaloid auf. Die zweite Hälfte wurde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und destillirt. Das Destillat hatte einen stark ammoniakalischen Geruch; es wurde mit verdünnter Säure angesäuert und mit PtCl_2 gefällt. Die geklärte Flüssigkeit wurde abgesehen und der Niederschlag, nachdem er einige Male mit Alkohol und Aether abgewaschen wurde, mit dem Ammonplatinchlorid bei einer Ammonbestimmung behandelt, um zu untersuchen, ob der entstandene Niederschlag jenem von Ammon ausschliesslich entsprach, oder ob er jenem eines andern Stoffs, der im Molekulargewichte von Ammon verschieden wäre, dass eine im Verhältniss zu Ammon nur kleine Menge noch einen merklichen

Unterschied in dem von Platinchlorid erzeugten Niederschlage verursachen müsste.

Auch diese Untersuchung führte zu der Folgerung, es finde sich kein flüchtiges Alkaloid in der Wurzel von *Cicuta virosa*.

	Gef. in	Gef. in	Ber. in 100 Th.
	0,4584 Praec.	100 Th.	Ammonplatinchlorid
Platin	0,2011	43,87	44,28

Weil Pölex und Wittstein mittheilen, dass bei der unmittelbaren Destillation der Pflanze mit einem Alkali Ueberschäumen stattfindet, verfuhr ich bei der Behandlung der Wurzeln mit Alkali sehr vorsichtig. In dem Helme des Destillationsgefäßes befand sich eine Oeffnung, die mit einem Korke verschlossen war, in welchem eine gläserne, mittelst eines Kautschukröhrchens mit einem Trichter verbundene Röhre eingepasst war. Durch einen Quetschhahn konnte die Verbindung zwischen dem Gefäße und dem Trichter beliebig unterbrochen werden. So konnte ich während der Destillation selbst mit Zwischenpausen die nöthige Menge Lauge in das Gefäß bringen. Es fand nun nicht das geringste Ueberschäumen statt. Auch das jetzt erlangte Destillat wurde mit Platinchlorid gefällt.

	Gef. in	Gef. in	Ber. in 100 Th.
	0,5023 Praec.	100 Th.	Ammonplatinchlorid
Platin	0,2222	44,23	44,28

	Gef. in	Gef. in	Ber. in 100 Th.
	0,5077 Praec.	100 Th.	Ammonplatinchlorid
Platin	0,2204	43,41	44,28

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Wurzeln kein flüchtiges Alkaloid in wahrnehmbarer Menge enthalten.

Nachdem noch verschiedene Methoden zur Ausscheidung eines festen Alkaloids aus dem wässrigen Infusum der Wurzeln vergeblich versucht worden waren, unternahm ich die Untersuchung eines alkoholischen Auszugs.

Für die Darstellung dieses Auszugs wurden 10 Kilo frische Wurzeln zerschnitten und hiernach zuerst an der Luft, dann bei 50° getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wogen sie 1,42 Kilo. Sie wurden fein gestossen, in der

Wärme mit Alkohol von 95 p.C. digerirt und ausgepresst, und dies wiederholt, bis der Alkohol kaum mehr gefärbt wurde. Die erlangten Flüssigkeiten reagirten sauer. Ein Theil der Masse, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, wurde mit Wasser gerieben, wobei eine Trennung der Harzmasse von der Flüssigkeit stattfand. Weil letztere specifisch schwerer war, konnte sie durch einen Scheidetrichter leicht von der nicht gelösten Masse getrennt werden. Die Flüssigkeit schmeckte süß und enthielt viel Zucker. Die auf dem Trichter zurückgebliebenen harzartigen Materien wurden aufs neue mit Wasser gerieben. Nun gaben sie damit eine Emulsion und zeigten sich specifisch schwerer. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei der ersten Ausziehung wurden die in Wasser löslichen Stoffe aus der Masse entfernt; das Wasser war also das erste Mal specifisch schwerer als bei der zweiten. Da beim Schütteln der Emulsion und der Harze mit Aether noch keine genügende Trennung stattfand, selbst nicht nach langem Stehen, so wurde die Hauptmasse des Rückstandes auf eine andere Weise bearbeitet. Ich schüttelte sie mit gleichen Volumen Wasser und Aether, das Wasser löste die darin löslichen Stoffe, der Aether die Harze und zugleich das Gift. Nur eine kleine Portion der Harzmasse blieb ungelöst. Der Rückstand nach Verdunstung des Aethers wurde auf verschiedene Weisen bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

a) Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Die Harze bildeten jedoch mit dem Alkohol eine Emulsion, welche selbst durch ein wiederholtes Filtriren nicht geklärt wurde.

b) Ein anderer Theil wurde mit noch schwächerem Alkohol (vom spec. Gew. 0,945) behandelt, dieser gab aber noch weniger eine Trennung.

c) 7 Grm. des Rückstandes wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Der Kalk ging jedoch mit dem wirksamen Bestandtheile weder eine in Wasser lösliche noch eine darin unlösliche Verbindung ein.

d) Ein Theil der Harzmasse wurde successiv mit kohlen-

saurem Natron und Kali unter anhaltendem Umrühren warm digerirt. Die Masse war jedoch nach diesen Behandlungen noch ebenso heftig und unter denselben Symptomen wirksam. Vom kohlensauren Natron wie vom Kali war der Masse eine geringe Menge eines Stoffs entzogen, vom ersteren so viel, dass ich jenen Stoff auf seine Wirksamkeit prüfen konnte. Er zeigte keine giftigen Eigenschaften.

e) Ein anderer Theil des Rückstands wurde etwa eine Stunde mit doppelschwefelsaurem Kali unter Umrühren in der Wärme digerirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der davon pipettirte Aether hinterliess jedoch nichts bei der Verdunstung. Diess gab wiederum Grund, an der Gegenwart eines Alkaloids zu zweifeln.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass der giftige Stoff einen sehr indifferenten Charakter besitzt. Durch ein anderes Verfahren gelang es mir zwar, den giftigen Stoff von den meisten ihn begleitenden Stoffen zu befreien, aber nicht, ihn rein zu erhalten. Ich stellte ein alkoholisches Extract der getrockneten Wurzeln dar, nachdem diese vorher wiederholt mit Wasser ausgezogen waren. Dieser Auszug wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wonach zum Filtrate Ammon bis zu schwach alkalischer Reaction gefügt wurde. Von dem hierdurch erzeugten Niederschlage wurde abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, der Alkohol destillirt und die Masse mit Aether behandelt. Hierin löste sie sich vollständig. Die in Aether unlöslichen Hartharze waren also durch die Bearbeitungen, welchen die alkoholische Flüssigkeit unterworfen worden war, gefällt.

Weil die Masse von Aether, wie gesagt, ganz gelöst wurde, wandte ich Benzin an, aber auch mit dem nämlichen schlechten Erfolge. Durch Schwefelkohlenstoff gelang es mir, eine Trennung zu erlangen. Das darin gelöste wurde auf ein Filter gegossen, und das Filtrat, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, erst mit Alkohol, nachher mit essigsaurem Aether, endlich mit Petroleumäther gerieben, in welchen Mitteln es sich vollständig löste. Die Masse, welche

nach Verdunstung dieses Lösungsmittels zurücker
sehr giftig, jedoch nicht so sehr, als ich dies erw

Weil der Rückstand, eine dunkelbraune
masse, nach seiner Wirkung auf den Organismus
Äusseres zu urtheilen, noch nicht homogen war,
einen ätherischen Auszug der Wurzeln durch ein
Topf diffundiren lassen, in der Hoffnung, es wü
diese Weise gelingen, den giftigen Stoff zu isolir
dem der hierzu angewandte Apparat acht Tage
hatte, wurde er auseinander genommen und die Fl
jede für sich der Destillation unterworfen. Der
der äusseren ätherischen Lösung besass nicht
Farbe, welche dem Rückstande der Flüssigkeit in d
Topfe eigenthümlich war. Uebrigens konnte
Unterschied beobachten. Weil ich wegen der ch
schen Wirkung der Wurzeln auf den Organismus
wart eines alkaloidartigen Stoffs, der vielen negat
tate ungeachtet, welche ich bekommen hatte, do
scheinlich hielt, machte ich hierauf noch einen letz
welcher aus einer Vereinigung der zwei Methode
bestand, die ich vorher jede für sich angewandt h
Rückstand des ätherischen Auszugs, welchen ich
Behandlung des Rückstands des alkoholischen A
Wasser und Aether bekommen hatte. Die Grün
mich zu diesem Versuche führten, waren folgend
saures Natron (nach d) löst aus dem Rückstande
Es ist möglich, dass jener Stoff in dem Rückstan
an ein Alkaloid gebunden ist. Doppelschwefel
nimmt kein Alkaloid auf (nach e), aber es ist m
es jenen eigenthümlichen Stoff aufzunehmen im
wenn vorher durch kohlensaures Natron die Säur
loidverbindung entzogen ist. Wir begegnen ja in
nischen Chemie auch Verbindungen, wie einigen
Salzen, deren Base nicht von einer Säure aufge
wenn nicht die Kieselsäure durch eine Lösung, e
kohlensaurem oder von kaustischem Natron au
entfernt ist. Die Rückstände der inneren und
Flüssigkeit wurden nun jeder für sich, erstens

saurem Natron, darnach mit doppeltschwefelsaurem Kali behandelt mit der in d und e mitgetheilten Vorsicht. Aber auch diese Methode gab kein Alkaloid. Die respectiven Harzmassen wurden nun mit Schwefelkohlenstoff gerieben; die von der äusseren Flüssigkeit herstammende löste sich hierin vollständig, indem die von der in dem porösen Topf zurückgebliebenen Lösung herkömmliehe Masse von Schwefelkohlenstoff zwar grossentheils, aber doch nicht ganz gelöst wurde. Die Lösung der diffundirten Bestandtheile in Schwefelkohlenstoff wurde filtrirt, der Schwefelkohlenstoff des Filtrats vergerieben. Der Rückstand mit Petroleumäther zusammengebracht wurde stark gelb gefärbt, der grösste Theil wurde jedoch nicht gelöst. Die filtrirte Lösung wurde in einer kleinen Porcellanschale sich selbst überlassen und nach Verdunstung des Petroleumäthers von 75 p.C. ausgezogen, wodurch wiederum eine hervorgebracht wurde. Das nach der freiwilligen Verdunstung des Alkohols Zurückgebliebene war eine weiche, körnige, gelb gefärbte Masse, welche sehr giftig war. Ein Theil dieser Masse wurde noch mit Alkohol von 65 p.C. behandelt, wodurch jedoch keine Trennung erlangt wurde. Das übrige wurde aufs neue in Alkohol von 75 p.C. gelöst, um das Verhalten gegen einige Salze zu studiren, welche auch in verdünnter Lösung von derselben Stärke gelöst waren. Durch Sublimat entstand kein Niederschlag, wohl aber durch essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Kupferoxyd und essigsauren Baryt. Welcher war nun der giftige Stoff? War es der giftige Stoff selbst oder ein anderer? Um diese Fragen zu beantworten, stellte ich einen neuen ätherischen Auszug der Wurzeln dar und bearbeitete diesen gerade so wie den vorigen, ausgenommen dass ich ihn nicht diffundiren liess, sondern statt dessen den Rückstand dieses Extracts mit CS_2 auszog, worin er sich grossentheils löste. Diese Bearbeitung stimmt, meines Erachtens, mit dem so eben genannten Diffusionsversuche überein, weil doch das Eigenthümliche dieses Experiments in dem gar nicht Diffundiren eines in Schwefelkohlenstoff löslichen Stoffs besteht. Zu der alkoholischen Lösung wurde essigsaures Kupferoxyd gefügt,

wodurch ein grüner, weicher, nicht **giftiger** Stoff gefällt, der sich gegen die obengenannten **Salze** verhielt, körnige Masse, wovon dort die Rede war. Der giftige wird also nicht durch Metallsalze gefällt. Und we erwarten musste, dass die also erlangte Masse giftig würde als die nicht mit essigsauerm **Kupferoxyd** behandelt ist es sonderbar, dass gerade das **Gegentheil** stattfand. S die Metallsalze oder der Schwefelkohlenstoff, der später geleitet wird, auf den giftigen Stoff wirken, und wenn der Fall ist, welche ist dann jene Wirkung? Diese Frage kann ich eben so wenig beantworten wie diejenige nach Art des giftigen Stoffs selbst. Ich kann nur darauf hinweisen, dass die Aussicht, ihn vollständig rein zu erhalten, eine geringe ist, weil doch aus allen Bearbeitungen der respectiven Harzmassen, worin der giftige Stoff zugegen war, deutlich genug hervorgeht, dass sowohl der giftige Stoff selbst als ihn noch verunreinigenden Stoffe einen sehr indifferenten chemischen Charakter haben.

Groningen, October 1868.

XXIII.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde.

Von

F. Beilstein und A. Kuhlberg.

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg t. 18.)

Während man bereits eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, woskannentlich letztere Körper beim Behandeln mit Chlorchloride liefern, indem das Chlor nur auf den Wasserstoffgruppe COH in den Aldehyden wirkt. Das *Nitrobenzol* wäre etwa der einzige hierher zu rechnende — Von den *Alkoholen* sind gar keine directen Substitutionsproducte bekannt, weil dieselben durch Chlor, Brom

wie bekannt, oxydirt werden. Nur der *salzsaure Glykoläther*, $C_2H_5ClO = C_2H_4 \begin{Bmatrix} Cl \\ HO \end{Bmatrix}$, kann als *gechlorter Alkohol* aufgefasst werden, weil derselbe, wie Lourenço gezeigt hat*), beim Behandeln mit Natriumamalgam wirklich in Weingeist übergeht. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung einer Reihe von substituirten Alkoholen und Aldehyden mit, welche zu ihrer correspondirenden Säure in demselben engen Verhältniss stehen, wie dieses an den normalen Repräsentanten dieser Körperklassen längst bekannt ist.

I. Para-Nitrobenzylalkohol, p. $C_6H_4(NO_2).CH_2HO$.

Schon früher**) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das durch Lösen von Chlorbenzyl, $C_6H_5.CH_2Cl$, in concentrirter Salpetersäure erhaltene *Nitro-Benzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$, als die Chlorverbindung eines nitrirten Benzylalkohols angesehen werden könne. Die Darstellung dieses Alkohols aus dem Chlorid ist aber umständig und lästig, wir haben zu seiner Abscheidung einen einfachern Weg eingeschlagen. Wir wollen übrigens bemerken, dass essigsäures Silber nur sehr schwierig auf nitrites Benzylchlorid einwirkt.

1) *Essigsäures Para-Nitrobenzyl*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2$. Reines essigsäures Benzyl, wie man es leicht durch Behandeln von Benzylchlorid mit Kaliumacetat erhält, wird tropfenweise in gut gekühlte höchst concentrirte Salpetersäure eingegossen. Sobald keine Einwirkung mehr zu bemerken ist, giesst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt den sich abscheidenden Aether ab und reinigt ihn, nach dem Waschen und Trocknen, durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

0,316 Grm. gaben 0,640 CO_2 und 0,137 H_2O .

		Ber.	Gef.
C_6	108	55,4	55,2
H_9	9	4,6	4,8
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
	195	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 92.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 189, 338.

Das *essigsäure Para-Nitrobenzyl* bildet blass Nadeln, die sich am Lichte färben. Es schmilzt sich leicht in heissem Weingeist, wenig in kaltem. Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Röhren erleidet der Körper eine tiefere Zersetzung. Es lässt sich eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der Säuren braun fällen. Nur durch Erhitzen mit Ammoniak lässt sich bei 100° lässt sich der Aether glatt spalten. — In der Absicht einen *Amido-Alkohol* zu erhalten, haben wir das Salz mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die zinnhaltige Zersetzung zersetzte sich aber selbst beim Eindampfen in wasserstoffstrome, unter Abscheidung brauner Flocken aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Stillsitzen aus. Noch weniger einladende Producte wurden beim Behandeln von nitrirtem Benzylchlorid mit Salzsäure.

2) *Oxalsäures Benzyl*, $(C_7H_7)_2C_2O_4$. Dieser Körper als Ausgangspunkt für die Darstellung des *oxalsäuren Nitrobenzyls*. Man übergiesst trocknes oxalsäures Benzyl mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl und erwärmt. Sehr bald tritt eine heftige Reaction ein, die man durch kühlen mässigt. Sobald selbst bei längerem Erwärmen die Einwirkung mehr bemerklich ist, lässt man erkalten. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer steinharten Masse, die man wiederholt mit Weingeist auskocht. Die alkoholischen Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem festen Niederschlag, den man auf ein Filter bringt und trocknet. Reinigung des gebildeten oxalsäuren Benzyls: Man lässt dasselbe vorsichtig in einer Schale und lässt erkalten. In der erstarrten Masse lassen sich leicht die grösseren Theile Wasser entfernen. Man bringt dann die Masse in des Aethers in eine Retorte und destillirt. Das Destillat braucht jetzt nur noch einmal aus viel Alkohol zu fällen, um vollkommen reines oxalsäures Benzyl zu liefern.

1) 0,281 Grm. bei 70° getrocknet gaben 0,1315 H₂O.

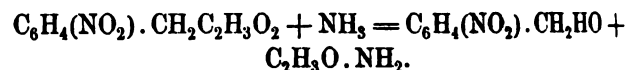
2) 0,418 Grm. gaben 1,0845 CO₂ und 0,196 H₂O.

	Ber.		Gef.	
			1.	2.
C_{16}	192	71,1	71,0	70,8
H_{14}	14	5,2	5,2	5,2
O_4	64	23,7	—	—
	270	100,0		

oxalsaure Benzyl bildet prachtvolle, glänzende, blen-
eisse Krystallschuppen. Es schmilzt bei $80,5^{\circ}$, ist in
unlöslich, löst sich leicht in siedendem Alkohol, aber
wie gar nicht in kaltem. Selbst die verdünnteste
ische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kry-
i. Der Aether siedet nicht ganz ohne Zersetzung,
set sich nur durch Destillation ein vollkommen reines
at erzielen. Wir haben vergebens versucht, das Pro-
wirkung von Chlorbenzyl auf oxalsaures Silber
durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Selbst
einmaligem Umkrystallisiren war das Präparat noch
In Aether und Benzol ist oxalsaures Benzyl leicht
Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung behandelt
es in Benzylalkohol und Oxamid.

3) Oxalsaures Para-Nitrobenzyl, $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, bildet
beim Lösen von oxalsaurem Benzyl in höchst concentrir-
salpetersäure. Es liefert mit Ammoniak erhitzt Para-
benzylalkohol. Leichter lässt sich letzterer aber dar-
ten durch Behandeln von essigsaurem Para-Nitrobenzyl
Ammoniak.

4) Para-Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4(NO_2).CH_2HO$. Man er-
hitzt essigsaures Para-Nitrobenzyl mit wässrigem Ammoniak
im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, bis die Oelschicht
in der Siedehitze vollständig verschwunden ist. Ein zu star-
kes Erhitzen muss vermieden werden, weil sich sonst viel
eines braunen, in Aether, Alkohol und Säuren unlöslichen
Körpers bildet. Eine kleine Menge dieses Körpers bildet sich
zwar auch unter den eben angegebenen Verhältnissen, doch
lässt sich der freie Alkohol davon durch Umkrystallisiren aus
Wasser befreien. Beim Erkalten scheiden sich aus ammo-
niakalischer Flüssigkeit Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt
und aus Wasser umkrystallisirt. Die Zersetzung erfolgt in
bekannter Weise:



Das gebildete Acetamid bleibt im Ammoniak gelöst, geht aber zum grössten Theil schon im Rohr in Ammoniumacetat über.

0,185 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,078 H_2O .

		Ber.	Gef.
C,	84	54,9	54,6
H,	7	4,6	4,7
N	14	9,1	—
O,	48	31,4	—
		153	100,0

Para-Nitrobenzylalkohol bildet glänzende, farblose, feine Nadeln, die sich am Licht färben. Er schmilzt bei 93° , ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. In ammoniakhaltigem Wasser löst er sich leichter als in reinem. Wir bezeichnen den Alkohol als *Para-Nitrobenzylalkohol*, da er nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoesäure entspricht, sondern der isomeren *Para-Nitrobenzoesäure*. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln geht er nämlich in letztere Säure über.

II. Para-Chlorbenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{HO}$.

Man erhitzt essigsaures Para-Chlorbenzyl mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 160° , bis die Oelschicht sich nicht weiter vermindert. Man öffnet dann das Rohr, wäscht das Oel mit Wasser und lässt es mit Chlorcalciumstücken stehen. Das Oel erstarrt dann bald zu einer Krystallmasse, die man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

0,325 Grm. gaben 0,697 CO_2 und 0,1465 H_2O .

		Ber.	Gef.
C,	84	59,0	58,5
H,	7	4,9	5,0
Cl	35,5	24,9	—
O	16	11,2	—
		142,5	100,0

Para-Chlorbenzylalkohol bildet prachtvolle, weisse Spiegele, die leicht eine Länge von 2—3 Zoll erreichen. Er schmilzt bei 66° , siedet ohne Zersetzung und ist überhaupt beständiger als der *Para-Nitrobenzylalkohol*. Er ist in siedendem

Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Durch Oxydation geht er in *Para-Chlorbenzoësäure* über.

III. Ueber einige Derivate des Para-Chlorbenzylalkohols von E. Neuhoß

Im *gechlorten Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$, kann das im Methyl stehende Chloratom leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Am raschesten wirken Kaliumsalze ein. So entsteht beim Behandeln mit Kaliumacetat: essigsaures Para-Chlorobenzyl; mit Cyankalium: das Nitril der Chlor-alpha-Toluylsäure; mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: das Mercaptan des Para-Chlorbenzylalkohols u. s. w.

1) *Essigsaures Para-Chlorbenzyl*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2C_2H_3O_2$, erhält man am leichtesten durch anhaltendes Kochen von gechlortem Benzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Sobald sich die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr vermehrt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Kolbeninhalt versetzt man nöthigenfalls mit etwas Wasser und hebt die ölige Schicht des gebildeten Essigäthers ab. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Der reine Aether siedet constant und ohne Zersetzung bei 240° .

0,2573 Grm. gaben 0,549 CO_2 und 0,1234 H_2O .

		Ber.	Gef.
C ₉	108	58,5	58,2
H ₉	9	4,9	5,3
Cl	35,5	19,3	—
O ₂	32	17,3	—
	184,5	100,0	

Essigsaures Para-Chlorbenzyl ist eine farblose, angenehm aromatisch, fast wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr liefert es den freien Para-Chlorbenzylalkohol. — Essigsaures Blei wird in alkoholischer Lösung langsam vom gechlorten Benzylchlorid angegriffen. Auch beim Erhitzen des letzteren mit Silberacetat auf 150° tritt keineswegs, wie man es a priori vermuthen sollte, eine so rasche und vollständige Umsetzung ein, als beim Behandeln mit Kaliumacetat.

2) *Para-Chlorbenzyl-Aethyläther*, $p\text{-C}_7\text{H}_6\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, steht nach Naquet*) durch Behandeln von gechlortem Benzylchlorid mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet sich auch durch Kochen von essigsaurem *Para-Chlorbenzylalkohol* mit alkoholischem Kali. Sobald die Flüssigkeit sich zu kochen anfängt, unterbricht man das Kochen, destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab und wäscht das zurückbleibende mit Wasser. Man trocknet über Chlorcalcium und rectificirt durch Rectificiren. Die Siedepunkte zwischen $215\text{—}220^\circ$ siedend ist reiner *Para-Chlorbenzyl-Aethyläther*.

1) 0,1504 Grm. gaben 0,3497 CO_2 und 0,0859 H.

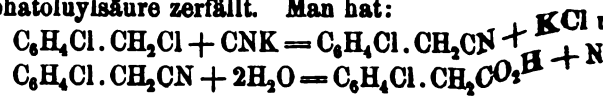
2) 0,2597 Grm. gaben 0,2196 AgCl .

			Ber.		Gef.	
					1.	2.
C ₉	108	63,3	63,4	—	—	—
H ₁₁	11	6,5	6,3	—	—	—
Cl	35,5	20,8	—	—	—	20,9
O	16	9,4	—	—	—	—
			170,5	100,0		

Para-Chlorbenzyl-Aethyläther ist eine schwere, stüsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die für sein Präparat denselben Siedepunkt an.

3) Das Mercaptan des *Para-Chlorbenzylalkohols*, CH_2HS , ist die bereits früher**) beschriebene schön sirte Substanz, die man leicht erhält, sobald man gechlortes Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumwasserstoff-Schwefelkalium längere Zeit kocht. Man dünnt mit Wasser, hebt die bald erstarrende Oelschicht ab und krystallisirt die abgepressten Krystalle aus Wasser um. Man erhält sehr schöne, glänzende Krystalle, die bei $84\text{—}85^\circ$ schmelzen.

Parachlor-Alphatoluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, wird durch man gechlortes Benzylchlorid mit Cyankalium, so dass ein Nitril, das mit Kali gekocht in Ammoniak und *Para-Chlor-Alphatoluylsäure* zerfällt. Man hat:



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 251.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, 347.

Wir nennen die Säure *Para-Chlor-Alphatoluylsäure*, um zu erinnern, dass wir kein directes Substitutionsproduct Alphatoluylsäure vor uns haben, sondern ein Derivat des substituirten Kohlenwasserstoffs, wie *Para-nitrobenzoesäure* sich vom Nitrotoluol und nicht von der Benzoesäure ableitet. In welcher Beziehung unsere Säure zu der durch directes Chloriren erhaltenen normalen Chloralphatoluylsäure steht, muss durch spätere Versuche erwiesen werden.

4) *Parachlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$. Man erhitzt chloriertes Benzylebchlorid mit der genügenden Menge Cyanidkalium und Alkohol 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und destillirt den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade ab. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, vermuthlich das Nitril der Para-Chloralphatoluylsäure, welches man mit Kalilauge kocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr bemerkbar ist. Die stark eingeeengte Flüssigkeit fällt man mit Salzsäure und filtrirt nach einigem Stehen die sich zunächst ölig abscheidende, bald erstarrende Säure ab. Sie wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

1) 0,1903 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3908 CO_2 und 0,0743 H_2O .

2) 0,361 Grm. gaben 0,299 AgCl.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_8	96	56,3	56,0	—
H_7	7	4,1	4,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,5
O_2	32	18,8	—	—
		170,5	100,0	

Die *Para-Chlor-Alphatoluylsäure* ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Aus der Lösung ihrer Salze wird sie meist als ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel gefällt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, die bei 60° schmelzen.

5) *Para-Chlor-Alphatoluylsaure Salze*. Wie die freie Säure leichter löslich ist, als es die meisten aromatischen Säuren sonst zu sein pflegen, so sind auch die Salze in Wasser

äusserst leicht löslich. Dieselben sind daher schwer in guten Krystallen zu erhalten.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Die wässrige Lösung des Salzes lieferte nur beim Eintrocknen im Vacuum Krystalle. Aus Alkohol kann man das Salz leicht krystallisirt erhalten.

1) 0,5492 Grm. verloren bei 130° 0,0186 H_2O und 0,0772 CaO .

2) 0,5024 lufttrocken gaben 0,0724 CaO .

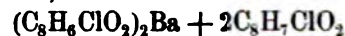
		Ber.	Gef.
			1.
$(C_8H_6ClO_2)_2Ca$	379	95,5	—
$+ H_2O$	18	4,5	3,4
	397	100,0	
$(C_8H_6ClO_2)_2$	339	89,4	—
Ca	40	10,6	10,4
	379	100,0	
			2.
$(C_8H_6ClO_2)_2 + H_2O$	357	89,9	—
Ca	40	10,1	10,3
	397	100,0	

Das aus Wasser krystallisirte Salz (*Anal. 780*) verlor schon im Vacuum etwas Wasser, daher der hohe Wasser-
gehalt.

Ein *Baryumsalz* konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Beim Kochen der Säure mit Baryt und nachherigem Einleiten von Kohlensäure trat schon eine Zersetzung des gebildeten neutralen Salzes ein. Die eingedampfte Flüssigkeit schied eine gummiartige, klebrige Masse aus, die sich schlecht in Wasser, leicht in Alkohol löste. Aus der alkoholischen Lösung wurden deutliche Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei $15,2$ p.C. Ba enthielten. Das neutrale Salz



enthält 28,7 p.C. Ba, ein saures Salz:



würde 16,8 p.C. Ba verlangen.

In einem anderen Versuche wurde die Lösung des Salzes in Barytwasser zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung

indessen beim Verdampfen nur einen gummiartigen Rückstand. Selbst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten wurde nur eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten.

Das *Silbersalz*, $(C_8H_6ClO_2)Ag$, erhält man beim Füllen der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

0,3339 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1710 AgCl.

		Ber.	Gef.
$C_8H_6ClO_2$	169,5	61,1	—
Ag	108	38,9	38,6
	277,5	100,0	

6) *Amid der Para-Chlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_4Cl \cdot CH_2CO \cdot NH_2$.

Dieser Körper wurde zufällig erhalten, als gechlortes Benzylehlorid mit Alkohol und Cyankalium einige Zeit gekocht wurde. Als die Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Flüssigkeit mit einer offenbar wohl ungenügenden Menge Natron gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein hellbraunes Krystallmehl aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

1) 0,2231 Grm. gaben 0,4614 CO_2 und 0,1014 H_2O .

2) 0,5006 Grm. gaben 40,0 C.C. Stickstoff bei 20° und 751,8 Mm.

3) 0,3645 Grm. gaben 0,3035 AgCl.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_8	96	56,6	56,4	—	—
H_4	8	4,8	5,0	—	—
N	14	8,3	—	9,0	—
Cl	35,5	20,9	—	—	20,6
O	16	9,4	—	—	—
		109,5	100,0		

Das *Amid* der Para-Chlor-Alphatoluylsäure krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

IV. Para-Dichlorbenzyl-Alkohol, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$

1) *Essigsaures Para-Dichlorbenzyl*. D
bene zweifach-gechlornte Benzylehlorid,
 $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$,
enthält ein lose gebundenes Chloratom.
mit einer Lösung von Kaliumacetat in sta
findet sehr rasch eine Umsetzung statt.
bildeten Essigäther wie oben beim essig
benzyl (III, 1) angegeben wurde.

0,382 Grm. gaben 0,686 CO_2 und 0,128

		Ber.	Gef.
C_9	108	49,3	49,0
H_8	8	3,7	3,8
Cl_2	71	32,4	—
O_2	32	14,6	—
	219	100,0	

Das *essigsäure Para-Dichlorbenzyl* rie
siedet constant und ohne Zersetzung bei 2

2) *Para-Dichlorbenzyl-Alkohol*. Ma
Alkohol durch Erhitzen des Essigäthers
zugeschmolzenen Rohr, auf 180° , bis d
weiter abnimmt; das gewaschene und g
starzt selbst nach langem Stehen nicht.
selbe der Destillation und beseitigt die
Portion. Die späteren Destillate erstarren
Man presst die Krystalle zwischen Fliesspa
dieselben durch Umkrystallisiren aus Was

0,368 Grm. gaben 0,637 CO_2 und 0,119

		Ber.	Gef.
C_7	84	47,5	47,3
H_6	6	3,4	3,6
Cl_2	71	40,1	—
O	16	9,0	—
	177	100,0	

Para-Dichlorbenzyl-Alkohol schmilzt
blendend weisse, seidenglänzende Nadeln
Wasser sehr wenig löslich, in kaltem so
Para-Monochlorbenzylalkohol ist in Wass
als der Dichlor-Alkohol. In Ammoniak

nicht löslich. Die heisse gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig. Es scheiden sich Oeltropfen aus, die zu einer festen Masse erstarren. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit, indem sie sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln erfüllt.

V. **Para-Dinitrobenzyl-Alkohol**, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{HO}$.

Para-Dinitrobenzyl-Alkohol löst sich unter schwacher Erwärmung in höchst concentrirter Salpetersäure. Durch Wasser wird aus der Lösung eine feste weisse Masse gefällt, die man nach dem Waschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

0,236 Grm. gaben 30,3 C.C. Stickstoff bei $21,5^\circ$ und 760 Mm.

	Ber.	Gef.
N	14,15	14,15

Demnach ist dieser Körper offenbar *Para-Dinitrobenzyl-Alkohol*. Derselbe schmilzt bei 71° , löst sich leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt er in feinen weissen Nadeln, aus Alkohol in langen flachen Nadeln. In Ammoniak ist er weniger löslich als der Mononitro-Alkohol.

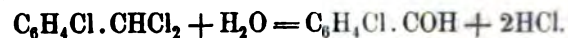
VI. **Para-Chlorbenzoë-Aldehyd**, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\text{COH}$.

Nach Grimaux und Lauth*) bildet sich beim Kochen des Chlorbenzyls, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, mit einer wässrigen Lösung von Bleinitrat Bittermandelöl. In gleicher Weise behandelt liefert das *gechlorte Benzylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_2\text{Cl}$, den *Aldehyd* der Para-Chlorbenzoësäure. 10 Th. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ wurden mit 14 Th. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 100 Th. Wasser zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich viel PbCl_2 gebildet. Die wässrige Lösung wurde filtrirt und das unlösliche Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt. Unter Erwärmung erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol gewaschen und dann abgepresst wurde. Das Doppelsalz war in Wasser leicht löslich und schied mit Schwefelsäure erhitzt ein Oel ab, das aus *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd* bestand.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 80.

Der *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd* ist flüssig, scheint ohne Zersetzung zu siedend und geht an der Luft sehr rasch in *Para-Chlorbenzoësäure* über. In der Kälte erinnert sein Geruch an den des Bittermandelöls, in der Hitze reizen aber die Dämpfe die Augen zu Thränen.

Viel leichter als nach obiger Vorschrift lässt sich der *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd* bereiten, wenn man das gechlörte Bittermandelölchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.



Die Ausbeute ist die theoretische, der Process verläuft rascher und weil im geschlossenen Rohr, so geht nur ein unbedeutender Theil des Aldehyds in die Säure über. Die Reindarstellung geschieht in der oben angegebenen Weise.

Leitet man in die Lösung des *Para-Chlorbenzoë-Aldehyds* in absolutem Alkohol einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs, so scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag aus. Der gefällte Körper ist nach dem Abwaschen mit Alkohol rein und ist der geschwefelte Aldehyd: *p.-C₆H₄Cl.CHS*.
0,2155 Grm. gaben 0,198 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,7

Der *Para-Chlorbenzoë-Sulfaldehyd* ist ein blassrosenrothes, amorphes Pulver, das sich in Alkohol nicht löst, beim Kochen damit aber zusammenballt und sich stärker färbt. In Benzol ist der Körper leicht löslich, die Lösung hinterlässt aber, selbst in der Kälte verdunstet, nur einen durchsichtigen Firniss. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper.

Führt man Chlor in das *Phenyl* des Toluols ein, so wird die Stellung des Chlors beeinflusst durch die Natur der den Wasserstoff im Methyl des Toluols vertretenden Elemente. Lässt man Chlor auf $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ oder $C_6H_5.CCl_3$ einwirken, so begiebt sich das Chlor an eine ganz andere Stelle, als wenn man es auf $C_6H_5.CO_2H$ einwirken lässt. Im letzteren Falle entsteht *Chlorbenzoësäure*, im ersteren aber bilden sich Producte, die, mit Chromsäure oxydirt, *Para-Chlorbenzoësäure* liefern. Wir sehen zugleich, dass selbst drei Chloratome im Methyl des Toluols die Stellung

des Chlors im Phenyl nicht beeinflussen. Es war deshalb sehr interessant, die Wirkung des Chlors auf Bittermandelöl genauer zu untersuchen, da dieses mit der Formel $C_6H_5 \cdot COH$ in der Mitte steht zwischen Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ und Benzoë-säure $C_6H_5 \cdot CO_2H$. A priori liess sich vermuthen, dass das Bittermandelöl dabei nach beiden Seiten hinneigen würde, und diese Voraussetzung ist durch den Versuch vollkommen bestätigt worden. Durch die klassische Untersuchung Liebig's und Wöhler's weiss man, dass Bittermandelöl bei der Einwirkung von Chlor Chlorbenzoyl, $C_6H_5 \cdot COCl$, liefert, d. h. es wird der Wasserstoff im Methyl vertreten. Indessen zeigen Versuche, die Herr E. Wroblevsky auf unsere Veranlassung unternommen hat, dass, bei geeigneter Behandlung, wirklich der Wasserstoff im Phenyl durch Chlor substituirt wird. Man kann also aus

$C_6H_5 \cdot CHO$ — $C_6H_5 \cdot CClO$ und $C_6H_4Cl \cdot CHO$,
bilden, und im letzteren Falle entsteht offenbar Para-Chlorbenzoë-Aldehyd.

Lässt man nämlich Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Bittermandelöl wirken, so bildet sich zwar auch Chlorbenzoyl, daneben aber noch andere Körper, deren Einzeldarstellung einstweilen nicht verfolgt wurde. Unterwirft man das Product der fractionirten Destillation, so lässt sich zwischen 210—220 eine relativ ansehnliche Fraction gewinnen. Innerhalb dieser Temperaturgränzen scheint aber auch der Siedepunkt des Para-Chlorbenzoë-Aldehyds zu liegen. Die Analyse des zwischen 210—220 siedenden Products deutete auf ein Gemenge von C_7H_6O und C_7H_5ClO . Dasselbe wurde durch Chromsäure oxydirt, wobei man ein Säuregemenge erhielt, das ziemlich viel Benzoësäure enthielt. Die rohe Säure wurde mit viel Wasser der Destillation unterworfen, wobei Benzoë-säure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in der Retorte zurückgebliebene Säure wurde aus Wasser umkry-stallisirt und bestand dann aus völlig reiner Para-Chlorbenzoë-säure. Die erhaltene Säure besass die Löslichkeit, den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der letzteren.

0,130 Grm. gaben 0,118 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,5

Es unterliegt demnach keinem **Zweifel**, dass bei weiterer Behandlung das Chlor wirklich **den** Was Phenyls im Bittermandelöl vertritt. **Möglich** ist es dabei zunächst nur Chlorbenzoyl bildet **und** dass bei Gegenwart von Jod, nicht das Chlorid der normal sondern das der Para-Chlorbenzoësäure **entsteht**. Specielle Versuche in dieser Richtung werden **darüber** entscheiden. Bittermandelöl durch directe Reduction **aus** Benzoesäure bildet werden kann, so ist im Obigen **ein** Weg angedeutet auf welchem man nicht nur die Reihe der **normalen** Substitutionsproducte der Benzoësäure erhalten kann, sondern auch die der sogenannten *Para*-Reihe.

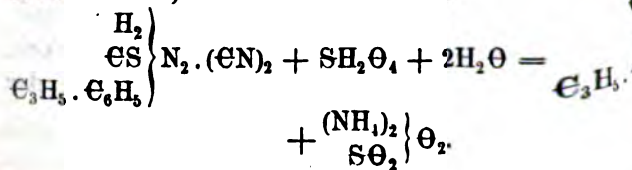
Schliesslich wollen wir bemerken, dass auch das Benzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit Bleinitrat gekocht Chlorblei ausscheidet. Es wird dabei offenbar ein monomeres gewöhnlichen Nitro-Bittermandelöl isomerer Körper entstehen müssen, über den wir später hoffen berichten zu können.

XXIV.

Notizen.

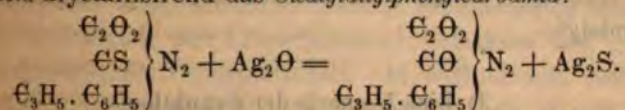
1) Neue Derivate des Thiosinamins.

In einer dritten von Maly der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung wird nach Besprechung der Einwirkung von Brom und Jod auf *Phenylthiosinnamin* gezeigt, dass dieses sich zu 1 Mol. Cyan addirt, und dieses Cyanid unter dem Einflusse von Wärme und verdünnter Säure sich in dem früher beschriebenen phenylfreien Thiosinnamin umsetzt, in *Oxalylphenylthiosinnamin* (= Oxalylphenylthiosulfocarbamid) und Ammoniumsulfat:

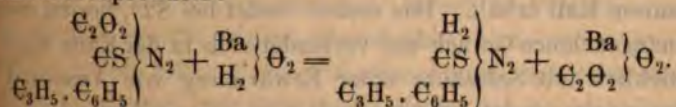


Das Oxalylphenylthiosinnamin ist ein schöner in zolllangen haarfeinen citronengelben Nadeln oder in daraus bestehenden Büscheln krystallisirender Körper, der getrocknet aussieht wie rohe Seide.

Durch Silbernitrat lässt sich aus dem Körper der Schwefel entfernen und man erhält in schneeweissen seideglänzenden Nadeln krystallisirend das *Oxalylallylphenylcarbamid*:



Die Constitution beider Verbindungen beleuchtet wieder am besten die Einwirkung von Baryumhydroxyd, unter dessen Einflusse Baryumoxalat sich bildet und Phenylthiosinnamin (resp. Phenylallylharnstoff). Es entsteht dabei keine Spur eines Nebenproducts:



Auf dieselbe Weise wie das Oxalylphenylthiosinnamin werde auch das homologe und ähnlich krystallisirende *Oxalylallylthiosinnamin* dargestellt. Es bildet lange, schmale und platte Nadeln von schön goldgelber Farbe und grosser Zartheit, die aus der Flüssigkeit genommen zu einem glänzenden Filz zusammenfallen.

Das Oxalylphenylthiosinnamin, die entsprechende schwefelfreie Verbindung und das Oxalylallylthiosinnamin sind die ersten Harnstoffe, welche gar keinen typischen Wasserstoff mehr, sondern an Stelle sämtlicher H_6 des secundären Ammoniake Radicale enthalten.

2) Ueber den Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrüben

sind von W. L. Clasen Versuche angestellt worden. Das Gesamtergebnis eines Düngungsversuchs, der sich über 15 Parzellen erstreckte, gab das natürlich vor der Hand nur für das benutzte bestimmte Feld gültige Resultat: dass die Rübedüngung mit niedrigprocentigem Kalisalz, d. h. mit solchem, dessen Kali nicht oder nicht alles an Schwefelsäure

gebunden ist und dessen Hauptmasse aus Kochsalz bestehender Menge Chlormagnesium besteht, wofür eine Frühljahrsdüngung entschieden zu verwerfen ist. Nur der Zuckergehalt nicht erhöht, sondern sogar durch die Düngung vermindert, dagegen das Nichtzuckerungsvergrössert wird, während andererseits der Ertrag mit Kalisalz gedüngten Felder den der ungedüngten übersteigt.

3) Eine Isomerie der Cyanäther

hat A. Gautier entdeckt (Compt. rend. t. 65, p. 320).

Der Vf. fand, dass Cyanäthyl, welches man durch die Wirkung von Cyansilber auf Jodäthyl erhält, nicht identisch ist, welches man aus Cyankalium und Essigsäure saurem Kali erhält. Das erstere siedet bei 82° , hat einen unangenehmen Geruch und verbindet sich in der Kälte sogleich mit Salzsäure unter Erwärmung wie ein Alkal. Das zweite siedet bei 98° , besitzt im reinen Zustande einen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch und verbindet sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden, bedarf es keiner weiteren Erwärmung. Der Vf. vermuthet, dass die von Hofmann erhaltenen Homologen der Cyanwasserstoffsäure, auf anderem Wege erhalten, identisch mit den von Hofmann erhaltenen seien. Bis jetzt hat der Vf. nur das neue Cyanäthyl und Cyanmethyl erhalten können. Es sind leichtere als Wasser und wenig in demselben löslich. Das neue Cyanmethyl siedet bei 55° , das Cyanäthyl bei 98° . Die isomeren Körper des Acetonitril und des Cyanäthyl siedeten bei 79° und $97,5^{\circ}$.

4) Ueber die aus den Aldehyden sich bildenden

H. Schiff (Compt. rend. t. 65, p. 320) untersuchte die Wirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd, bei welchen Umständen verschiedene Producte sich bilden. Er versetzte Acetaldehyd mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol zusammengebracht, so bildet sich nach

eine bräunliche Flüssigkeit. Dieselbe giebt beim Destilliren zwischen 60 und 70° Ammoniak, neben einer sehr flüchtigen Basis, welche Gerüche des zersetzten Coniin, welche sich in Wasser löst und die Zusammensetzung C_6H_9N oder C_6H_7N (Picolin) besitzt. Der Destillationsrückstand besteht aus einer harzigen Masse, welche nach dem Reinigen ein gelbes Pulver darstellt, das ausgezeichnete basische Eigenschaften besitzt. Es verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und giebt ein krystallines Chlorplatinsalz. In vollkommen reinem Zustande kann es nicht erhalten werden, da es sich bei Gegenwart von Wasser und mit Säuren sehr leicht zersetzt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_{11}NO + HCl.$$

Die neue aus der salzsauren Verbindung abgeschiedene Basis ist eine amorphe Substanz, löslich in Wasser, von dunkelgelber Farbe. Diese Basis lässt sich nach ihren Reactionen mit Säuren und Phosphorchlorid und nach der Zusammensetzung ihrer Salze nicht als ein Ammoniumhydrat betrachten. Sie verhält sich wie ein tertiäres Ammonium und bildet sich in der That, wenn man eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit Aldehyd mischt und einer Temperatur von 50–60° aussetzt. Wird Aldehyd mit alkoholischem Ammoniak bei 100° behandelt, so bilden sich zwei andere Basen, $C_{10}H_{15}NO$ und $C_8H_{13}NO$, welche der Basis $C_6H_{11}NO$ sehr ähnlich sind und ohne Zweifel eine analoge Zusammensetzung besitzen.

Bei der Einwirkung von gesättigtem Schwefelammonium auf Acrylaldehyd und Oenanthaldehyd erhielt der Vf. die dem Thialdin (aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff) entsprechenden Basen: $C_9H_{13}NS_2$, das Acrothialdin und $C_{11}H_{15}NS_2$, das Oenanthothialdin. Das Acetthialdin und Acrothialdin sind krystallisirbare Körper; das Oenanthothialdin ist eine Flüssigkeit von 0,896 spec. Gew. bei 24°. Dieselbe lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren und bildet ein schwefelsaures und salzsaures Salz. Beide sind gut krystallisirt.

Da die Capronsäure aus den Fetten und aus dem Amyl-
cyanid mit der obigen identisch zu sein scheint, so nimmt
man an, dasselbe eine den Amylverbindungen analoge Structur
zu haben. Dasselbe gilt für den aus dem Isooctyljodür mittelst
Zink und Salzsäure bereiteten Kohlenwasserstoff, C_8H_{18} (spec.
Gew. 0,7083, Siedepunkt 124°) und für den von Riche durch
Destillation der Sebacinsäure mit Baryt gewonnenen C_8H_{18}
(Siedepunkt 123 — 125°, spec. Gew. 0,7083).

6) Neue Derivate des Acetons.

Zufällig gelangte Simpson zur Kenntniss nachstehend
beschriebener Verbindungen (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 102,
p. 364), von denen er nur vorläufige Notizen giebt.

Wenn in reines abgekühltes Aceton trockner Chlor-
wasserstoff geleitet wird, die Lösung 10—12 Tage stehen
bleibt und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen wird,
so erhält man ein Oel, welches mit Cyankalium und Alkohol
digerirt einen weissen Niederschlag abscheidet. Dieser ist
in kaltem Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in siedenden
Alkohol ein wenig löslich und krystallisirt daraus in
schönen glänzenden Tafeln, die bei etwa 300° sublimiren.
Diese Verbindung ist neutral, giebt mit weingeistigem Kali
erhitzt kein Ammoniak und wird durch salpetrige Säure in
eine Säure verwandelt.

Die von diesem neutralen Körper abfiltrirte alkoholische
Lösung, mit Kalistücken erwärmt bis sie kein Ammoniak
mehr entwickelt, vom Weingeist durch Destillation befreit,
mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, dann mit viel
Salzsäure versetzt, liefert nach einigem Stehen eine reich-
liche Krystallmasse. Wird diese mit kaltem Wasser ge-
waschen bis Silbernitrat nicht mehr auf das Waschwasser
reagirt, aus heissem Alkohol und dann aus siedendem Wasser
umkrystallisirt, so scheiden sich glänzende farblose lange
Prismen aus. Diese besitzen bei 100° C. getrocknet die Zu-
sammensetzung $C_8H_{13}NO_3$ und die Eigenschaften einer Säure.

Das Silbersalz hat die Formel $C_8H_{12}AgO_3$, ist sehr leicht

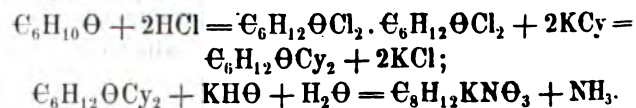
löslich in Wasser, woraus es in schönen perlgänzenden Tafeln anschiesst, und sehr lichtempfindlich. Bei 100° C. zersetzt es sich nicht.

Das *Natronsalt*, ebenfalls sehr leicht löslich und unkrySTALLISIRBAR, wird durch genaue Neutralisirung der Säure mit 1 Aeq. NaÖ erhalten.

Das *Quecksilberoxydsalt*, durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Oxyd bereitet, ist sehr leicht löslich und krySTALLISIRT in perlgänzenden Tafeln.

Die neue Säure treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und kaltem Weingeist und spärlich in Aether. Schmelzpunkt 171° C. Sie löst sich reichlich in starker Salzsäure, ohne sich damit zu verbinden. Ihre neutralisirte Lösung fällt nicht Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlorbaryum und färbt Eisenchlorid roth. Sie scheint einbasig zu sein.

Um zu erfahren, welcher von den beiden Körpern (Mesityloxyd und Phoron) Anlass gebe zur Bildung der neutralen und sauren Verbindung, behandelte der Vf. jeden für sich mit Chlorwasserstoff und Cyankalium. Das Resultat war, dass das Mesityloxyd die saure, und das Phoron die neutrale Verbindung erzeugte. Die Säure entsteht nach der Gleichung:



7) Zur Kenntniss des Chlorbleis.

In Bezug auf Löslichkeit und Art der Krystallisation hat J. Corter Bell einige Versuche mit folgendem Ergebnis angestellt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 350).

Die Angabe der Handbücher, dass Chlorblei 135 Th. Wasser zu seiner Lösung bedürfe, hat der Vf. nicht bestätigt gefunden. Es bedarf vielmehr bei + 15,5° C. nur 121 Th.

Bei der Einwirkung ganz reinen Wassers auf reines Chlorblei reagirt das Wasser sofort sauer, es scheint demnach eine Zersetzung des Salzes einzutreten, die besonders

auffallend ist, wenn man das Wasser bis 100° erhitzt. Nach längerem Kochen hat sich dann das Lösungsvermögen dieses Wassers für das Salz vermindert, und dies scheint mit dem Freiwerden von etwas Salzsäure zusammenzuhängen.

Wenn nämlich Chlorblei mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt wird, so löst sich von dem Salz stetig weniger in dem Maasse wie die Salzsäure bis zu einem gewissen Punkt (16 p.C.) zunimmt, bei weiterer Zunahme der Säure tritt wieder vermehrte Löslichkeit ein und diese steigert sich bis auf das Maasse der ursprünglichen. Aus der Tabelle des Vfs. heben wir die vornehmsten Punkte heraus.

Reines Wasser löst vom Chlorblei	0,946 p.C.
mit 15 p.C. Salzsäure von 1,162 spec. Gew.	0,090 "
20 " " " " " "	0,111 "
40 " " " " " "	0,216 "
70 " " " " " "	0,933 "
80 " " " " " "	1,498 "
90 " " " " " "	2,117 "
100 " " " " " "	2,900 "

Die oft erwähnten nadelförmigen Krystalle des Chlorsilber bilden sich nur unter besonderen Bedingungen, wenn nämlich eine gewisse begrenzte Menge Salzsäure in der Flüssigkeit anwesend ist. Sonst entstehen nur entweder keil- oder pfeilförmige Büschel oder farnkrautartige Gebilde und wenn die Salzsäure zunimmt hexagonale Tafeln.

8) Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter hohem Druck.

Im Anschluss an frühere Versuche (dies. Journ. 89, 156) hat Frankland solche angestellt, in denen Wasserstoff und Kohlenoxyd unter einem Druck von successive 20 Atmosphären verbrannt wurden. Es geschah dies in starken Eisengefässen, in die eine dicke Glasplatte behufs Beobachtung der Flamme eingesetzt war. (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 103, p. 419.)

Obwohl die Experimente noch nicht beendet sind, theilt
der Vf. doch die bemerkenswerthen Resultate derselben mit.
Schon wenn der Druck auf 2 Atmosphären steigt, vermehrt

sich merklich das Licht der im Sauerstoff brennenden stoffflamme, steigt er aber auf 10 Atmosphären, so ist 1 Zoll lange Flamme so leuchtend, dass man bei ihm stand von 2 Fuss eine Zeitung lesen kann, ohne reflector hinter derselben. Das Licht dieser Flamme im Spectroskop *hell und giebt völlig continuirliches Spectrum Roth bis Violett.*

Unter demselben Druck ist eine Kohlenoxydflamme leuchtender als die des Wasserstoffs, unter 14 Atmosphären ist ihr Spectrum überaus glänzend und völlig continuirlich.

Diese Thatfachen haben den Vf. zu dem Gedankengang geführt, dass unsere bisherigen Erklärungsweisen für die Ursache des Leuchtens der Flammen nicht richtig sein könnten. Das Schweben fester Theilchen in einer Flamme kann nicht die Ursache nicht ausmachen. Denn z. B. die im Wasserstoffgas höchst leuchtende Arsenikflamme kann weder Arsen (welches bei 180° C.) noch arsenige Säure (welche sehr flüchtig ist) enthalten, da das Leuchten überhaupt nicht bei 500° C. beginnt. Aehnliches gilt für die Flamme des Kohlenstoffs und selbst für die des brennenden Phosphors, die wasserfreie Phosphorsäure schon bei Rothgluth zerfällt. Für den aus brennendem Leuchtgas und Kohlen absetzenden Russ ist es schon nachgewiesen, dass er Kohlenstoff in innigster Verbindung mit Kohlenstoff enthält.

Der Vf. ist daher der Ansicht, dass die bei gewöhnlichem Luftdruck hell leuchtenden Flammen ihr Licht durch die Durchdringung von durchsichtigen, aber sehr dichten Gasen aussenden, ähnlich, wie es in den anfangs erwähnten Versuchen mit Kohlenstoff und Kohlenoxyd unter höherem Druck geschieht. Das hohe specifische Gewicht der Gase thut dasselbe, wie das atmosphärische Druck bei specifisch leichten Gasen.

Ist es nun wahr, dass dichte Gase mehr Licht ausstrahlen beim Glühen als dünne, so muss der elektrische Funke beim Durchgang durch verschiedene Gase Lichterscheinungen hervorzubringen, die mit dem specifischen Gewicht des Gases zusammenhängen; und so ist es in der That. Während das Wasserstoff sehr schwach, im Sauerstoff schon beträchtlich leuchtet, zeigt es sich im Chlor und wasserfreier Schwefelwasserstoff

sehr intensiv, und noch mehr, wenn durch schwefligsaures Gas unter 3—4 Atmosphären Inductionsfunken gehen. Auch Luft zeigt eine wesentliche Leuchtzunahme in solchem Fall, wenn sie unter 3—4 Atmosphären Druck steht, und verliert dieselbe, sobald man den Druck wieder herabsetzt.

9) Ueber Nitroglykose.

Die Nitrirung des Traubenzuckers geht nach C. Lea nicht so leicht vor sich als die der Cellulose (Sill. Amer. Journ. [21] 45, No. 135, p. 381) und sie gelingt gar nicht mit Salpeter und Schwefelsäure.

Am besten ist es, möglichst starke Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. zu mischen und in das kalte Gemenge den Zucker als Pulver einzurühren. Sobald das Nitroproduct in Form einer weichen Masse sich ausscheidet, entfernt man diese mittelst eines Spatels und knetet sie mit Wasser durch. Die Befreiung von anhängender Säure gelingt so schwer, dass der Vf. es fürs beste hält, das Product in Aether herweingeist zu lösen und in viel Wasser zu giessen. Nitroglykose ist bald teigig, weich, bald hart krystallinisch und geht leicht aus einem Zustand in den andern über. Man bewahrt sie am besten unter Wasser auf, worin sie gar nicht löslich ist. Sehr leicht löst sie sich in Aether-Weingeist, womit sie einen dicken Syrup giebt. Ihre explosiven Eigenschaften sind unbedeutend. Gut trocken verbrennt sie mit schwachem Aufflackern.

Die Beobachtung Monckhovers, dass die alkoholische Lösung der Nitroglykose an einem warmen Orte sich zersetzt, ist von dem Vf. nicht bestätigt.

10) Analyse des Cornwallits.

Dieses Mineral, welches nach der einzig vorhandenen Analyse Lerch's aus $\text{Cu}_3\text{As} + 5\text{H}$ besteht, ist neuerdings von A. H. Church mit etwas abweichendem Ergebniss untersucht worden (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 276).

Die Ueberzeugung von der Identität seines Minerals mit dem von Lerch untersuchten, findet der Vf., abgesehen von

dem Fundorte, darin, dass beide als kennzeichnende Begleiter Olivenit führten. Das spec. Gew. war 4,17 (Lereb 4,16). Farbe reich spangrün bis schwärzlich grün. Härte = 4. Bruch muschlig. Gestalt traubig und perlartige durchscheinende Kugelehen.

Die Bestimmung des Kupfers geschah mittels Brown'scher voluminometrischer Methode.

Das Mittel aus 9 Analysen, in denen 3mal die Arsensäure, 1mal die Phosphorsäure und 1mal das Wasser bestimmt wurden, ergab:

		Ber.
Kupferoxyd	59,95	58,33
Arsensäure	30,47	33,75
Phosphorsäure	2,71	—
Wasser	8,23	7,92

entsprechend der Formel



Er enthält also 1 At. Wasser mehr als der Erinit.

11) Kaliumeisencyanür und Chloressigäther.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander versuchte O. Loew, um zu erforschen, ob das Radical Ferrocyen in die organische Verbindung übertragbar sei.

Das Resultat des Versuchs war dieses: aus der alkoholischen Lösung des Aethers, der mit gepulvertem Blutlaugensalz digerirt wurde, schied sich allmählich Chlorkalium nebst etwas blauer Substanz aus. Das Filtrat davon mit Kalilauge gekocht, gab Ammoniak ab und enthielt Malonsäure. Es war also der Process also ebenso verlaufen, als wenn man statt des Blutlaugensalzes blos Cyankalium angewendet hätte, d. h. das Ferrocyen nahm an der Reaction keinen Theil.

(Sill. Amer. Journ. No. 135, p. 353.)

XXV.

Methode zur Titrirung des Kupfers.

Von

Alwin Rümppler.

Setzt man zu einem Kupferoxydsalze in Lösung Jodkalium, so bildet sich bekanntlich nicht Kupferjodid, sondern unlösliches Kupferjodür und freies Jod. Es geschieht dies genau in der Weise, dass 2 Aeq. Jodkalium und 2 Aeq. Kupfersalz 1 Aeq. Jod frei machen. Hierauf habe ich eine Titrimethode für Kupfer gegründet, die sich mir als sehr scharf und leicht ausführbar erwiesen hat. Die nicht zu saure Kupferlösung wird mit einigen Grm. Jodkalium versetzt, so dass sich das frei gewordene Jod vollständig löst. Zu dieser Jodlösung setzt man nun aus einer Bürette unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung derselben, darauf fügt man etwas dünnen Stärkekleister zu und titrirt mit Kupferlösung zurück, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint. Das niedergefallene Kupferjodür ist vollkommen unschädlich. Die (Zehntel) unterschwefligsaure Natronlösung stellt man auf die bekannte Weise dar, so dass 1 C.C. derselben $\frac{1}{10000}$ des Atomgewichts des Jods (also 0,0127 Grm.) entspricht. Die Zehntel-Kupferlösung stellt man dar, indem man 24,94 Grm. ($\frac{2}{10}$ des Atomgewichts in Grm.) chemisch reinen, gut kristallisirten Kupfervitriols in 1 Liter Wasser löst und die Lösung dann gegen das unterschwefligsaure Natron, mittelst Jodkalium und Kleister, corrigirt.

Da durch 2 Aeq. Kupferoxydsalz 1 Aeq. Jod frei gemacht wird ($2\text{CuO},\text{SO}_3 + 2\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J} + 2\text{KO},\text{SO}_3 + \text{J}$), so würde das Liter der Kupferlösung $\frac{1}{10}$ Aeq. Jod frei machen, also 1 C.C. $\frac{1}{10000}$ Aeq. = 0,0127 Grm.; 1 C.C. der Kupferlösung entspricht also genau 1 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung; bei der Rücktitrirung sind also die C.C. des Kupfers nur von denen des Natrons abzuziehen. Hat man nun nach Abzug der C.C. der Kupferlösung n C.C. verbraucht, so entsprechen diese n 0,0127 Grm. Jod, oder n 0,02494 Grm.

Kupfervitriol, oder n 0,00794 Grm. Kupferoxyd, oder Grm. metallisches Kupfer.

Bei der beschriebenen Methode hat man auf einiges zu achten, wenn dieselbe genau sein soll. Hiezu ist die Auflösung einer Kupferverbindung chlorhaltige Flüssigkeiten, z. B. Königswasser verwendet, so muss man alles Chlor entfernt, ebenso salpetrige Säure, da dieselben stören würden. Man darf aber dabei auch nicht zu stark abdampfen, damit kein Chlor, welches mit dem Kupfer verbunden ist, fortgeht. Am besten ist es, wenn man die Kupferverbindung als schwefelsaures Salz in Lösung hat. Eisenoxydsalze ebenfalls nicht mit in Lösung sein, da dieselben mit Jodkalium oxydsalze mit Jodkalium Jod frei machen. Hat man Kupfererze, wie Kupferkies, Kupferschiefer etc. in Lösung, so muss man das Eisen vor der Titrirung entfernen, indem man die Lösung beider Metalle in viel Wasser verdünnt, das Eisenoxyd decantirt oder abfiltrirt und das Kupfer mit dem Ammoniak mit Schwefelsäure neutral macht. Silber wird am besten vor der Titrirung als Chlorid abfiltrirt. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen, wo es nicht auf die Zeit ankommt, fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, oxydirt das Schwefelkupfer mit Salpetersäure und titirt dann die reine Kupferlösung.

Die oben beschriebene Zehntel-Kupferlösung kann auch als Gegenlösung statt der bisher gebräuchlichen Kupferlösung bei gewöhnlichen Jodproben mit Vortheil verwendet werden, da dieselbe sich nicht so leicht wie letztere bei häufigem Gebrauche verändert und man für dieselbe ganz gewöhnliche Jodhahnbüretten statt der unbequemen Stopf- und Jodhahnbüretten benutzen kann.

Ob sich Eisenoxydsalze ebenso titriren lassen, habe ich noch nicht untersucht, es ist sehr wahrscheinlich, da selbst stark erhitete Eisenoxydsalze mit Jodkalium gemischt die Stärke blau färben.

XXVI.

Ueber den krystallisirten Spessartin von Aschaffenburg
und über eine dichte Varietät von Pfitsch.

Von

F. v. Kobell.

Unter den Granaten gehören die Thonmangangranaten oder Spessartine zu den selteneren. Die erste Analyse eines solchen aus dem Granit des Spessarts bei Aschaffenburg ist von Klaproth. Er giebt an:

Braunsteinkalk	35,00
Eisenkalk	14,00
Kieselerde	35,00
Alaunerde	14,25
	<hr/> 98,25

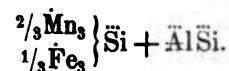
Da damals keine Methode gekannt war, die Oxyde des Eisens und Mangans scharf zu scheiden, so habe ich die Analyse wiederholt.

Der Spessartin von Aschaffenburg kam früher zum Theil in zollgrossen Krystallen vor, $\infty O.2O_2$. Die Farbe ist röthlichbraun, das spec. Gew. = 4,17. Vor dem Löthrohr schmilzt er ruhig = 3 zu einem schwarzen glänzenden nichtmagnetischen Glase und ertheilt dem Boraxglase anfangs nur Eisensfarbe, erst bei längerem Blasen und gehörigem Zusatz erhält man ein manganefärbtes Glas. Vor dem Schmelzen wird er von Salzsäure nur wenig angegriffen; nach dem Schmelzen gelatinirt er. Mit concentrirter Phosphorsäure erhält man keine gefärbte Lösung, auf Zusatz von Salpetersäure aber nimmt sie beim Umrühren eine violette Farbe an. Bei der Analyse wurde die Probe mit kohlen-saurem Natronkali aufgeschlossen, die mit Salpetersäure versetzte, salzsaure Lösung eingedampft, nach Abscheidung der Kieselerde mit doppelt kohlen-saurem Natron neutralisirt und filtrirt a. Aus dem eingengten Filtrat wurde das Mangan durch unterchlorig-saures Natron gefällt. Vom Präcipitat a wurden Eisen-oxyd und Thonerde wie gewöhnlich durch Kalilauge geschieden.

Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und mit saurem Kalk gefällt; die Lösung enthielt etwas Mangan, welches bestimmt wurde. Das zuerst erhaltene Mangan erwies sich, ebenso untersucht, eisenfrei. Einen kleinen Theil des Eisens als Oxyd angenommen, gab die Analyse:

Kieselerde	38,70	20,63
Thonerde	18,50	8,66
Eisenoxyd	1,53	0,46
Manganoxydul . . .	27,40	6,17
Eisenoxydul	18,32	2,96
	<u>99,45</u>	<u>99,13</u>

Die Formel ist



Der Ueberschuss an Kieselerde ist wohl von einer Beimengung von Quarz herrührend.

Zunächst stehen ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Mallet und ein Granat von bei Fahlun b nach der Analyse von d'Ohsson.

	a.	b.
Kieselerde	34,96	39,00
Thonerde	19,72	14,30
Eisenoxyd	—	6,00
Eisenoxydul	17,04	10,05
Manganoxydul . . .	27,36	27,90
Kalk	0,20	1,00 Zinnsäure
	<u>99,28</u>	<u>98,25</u>

Als einen Spessartin habe ich auch ein dichtes von Pfisch erkannt, welches ich vor mehreren Jahren der Bezeichnung „Granatoid“ erhalten habe.

Es kommt in derben Massen von flachmuschligem vor; die Farbe ist fleischroth ins bräunliche, es ist Kanten durchscheinend, schwach wachsglänzend; d. Gew. = 4,3.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie der Spessartin von Aschaffenburg, färbt aber das Boraxglas schneller und von Mangan; auf nassem Wege verhält es sich eben jenem gleich und gelatinirt nach dem Schmelzen. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	37,50	19,99	
Thonerde . . .	18,90	8,84	} 9,45
Eisenoxyd . . .	2,03	0,61	
Manganoxydul . .	34,00	7,66	} 9,64
Eisenoxydul . . .	6,37	1,41	
Kalkerde . . .	2,00	0,57	
	<u>100,80</u>		

Dieser Granat kommt der Normalmischung eines Spessartin = $\text{Mn}_3\text{Si} + \text{AlSi}$ von allen bekannten Mangangranaten am nächsten. Von ähnlicher Mischung sind, ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Rammelsberg und ein Granat aus Nordamerika nach der Analyse von Seybert b.

	a.	b.
Kieselerde . . .	36,16	35,83
Thonerde . . .	19,76	18,06
Eisenoxyd . . .	—	3,67
Eisenoxydul . . .	11,10	11,62
Manganoxydul . .	32,18	30,96
Kalk . . .	0,58	—
Magnesia . . .	0,22	—
	<u>100,00</u>	<u>100,14</u>

XXVII.

Ueber einen Almandin aus Nord-Columbien.

Von

F. v. Kobell.

In der Herzoglich Leuchtenberg'schen Sammlung finden sich schöne lose Krystalle, ∞O , 2O_2 , eines Granats von der Mündung des Flusses Stachin in Nord-Columbien, welche meines Wissens bisher nirgends erwähnt wurden.

Diese Krystalle sind von einer tief colombinrothen Farbe, in dünnen Stücken hell blutroth und durchscheinend, ihr spec. Gew. ist 4,1. Vor dem Löthrohr ruhig zu einem graulichen Glase schmelzend, welches kaum merklich auf die Magnetnadel wirkt. Mit Borax erhält man ein nur von Eisen gefärbtes Glas.

Mit Phosphorsäure bis zum Rauchen der Säure einge-

kocht giebt das Pulver eine gelbliche Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salpetersäure unter starker Entwicklung salpetrigsauren Gases eine violettrothe gelatinöse Masse bildet.

Die Analyse wurde wie die vorhergehenden ausgeführt, das Mangan durch unterchlorigsaures Natron und dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	40,6	21,65	9,92
Thonerde . . .	18,5	8,66	
Eisenoxyd . . .	4,2	1,26	9,73
Eisenoxydul . . .	17,1	3,80	
Manganoxydul . .	12,5	2,81	
Magnesia . . .	5,4	2,81	
Kalk . . .	1,1	0,31	
		99,4	

Dieser Granat ist daher ein Mittelglied zwischen Almandin und Spessartin.

XXVIII.

Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien.

Ich habe zu zeigen versucht (dies. Journ. 102, 155), dass auch organische Materien oxydirende Agentien sein können und namentlich das durch (freies oder gebundenes) Ozon gebläute Guajak, das Chinon und noch andere organische Substanzen Sauerstoff enthalten, welcher auf eine Anzahl oxydirbarer Körper: Zink, schweflige Säure, Eisenoxyd, Brasilin, Hämatoxylin, Pyrogallussäure u. s. w. sich übertragen lässt.

Da nun das Vorkommen thätigen Sauerstoffs in organischen Materien eine physiologische Wichtigkeit und namentlich zu der thierischen Respiration nahe Bezüge zu haben scheint, so dürfte die Angabe einiger diesen Gegenstand be-

treffenden Thatsachen für den physiologischen Chemiker nicht ohne Interesse sein.

In einer vor mehreren Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien u. s. w.“, ist auf die beachtenswerthe Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Substanzen verbreitet sind, mit dem Vermögen begabt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und dass überdies viele dieser Materien auch noch die Fähigkeit besitzen, dem unthätigen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu ertheilen, d. h. ihn zu befähigen, mit Körpern sich zu verbinden, gegen welche derselbe in seinem gewöhnlichen Zustande sich unthätig verhält.

Da der gewöhnliche Sauerstoff keine Wirkung auf das gelöste Guajak hervorbringt, der ozonisirte dagegen in seinem gebundenen Zustande (wie z. B. in PbO_2 , Mn_2O_3 u. s. w.) mit dem Harz eine tiefblaue Verbindung eingeleitet, so dient die Guajaktinctur als bequemes Mittel, *den chemischen* *erregenden* (ozonisirenden) Einfluss unorganischer Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff zu machen.

In der erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass die frische, zerhackte, mit Wasser zusammengepresste Blätter, Stiele und Wurzeln von *Leontodon taraxacum* u. s. w., bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft, mit Wasser zusammengestossen, eine die Guajaktinctur sofort bläue Flüssigkeit liefern, zu welchem Versuche am besten die Blätter sich eignen, mit etwa der fünffachen Menge destillirten Wassers einige Minuten lang zusammengestampft. Da die Guajaktinctur augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen vermag, so zeigt dieses Verhalten allein vom Parenchym abfiltrirte lichtgelb gefärbte Flüssigkeit, dass die Guajaktinctur merklicher Mengen thätigen Sauerstoffs im Wasser an, auf welche Anwesenheit aber auch noch folgenden Thatsachen geschlossen werden kann. Kleine Mengen schwefliger Säure, Eisenvitriollösung, Pyrogallussäure, Brasilin, Hämatoxylin und Anilin heben die Fähigkeit des besagten Wassers, die Guajaktinctur zu bläuen oder irgend eine andere Oxydationswirkung hervorzubringen,

augenblicklich auf, selbstverständlich des genannten Substanzen ihrer Ozongierigkeit halber den darin enthaltenen beweglichen oder Sauerstoff sofort entziehen. Es geht dies deutlich aus, dass die Versuchsflüssigkeit durch Pyrogallol gebräunt, durch Hämatoxylin geröthet und stark fluorescirend wird, lauter Wirkungen neuerlichen Mittheilungen gemäss auch durch des Mangans, Bleis u. s. w., durch Chinon und hervorgebracht werden.

Wie dies bei der gebläuten Guajaktinctur, der Chinonlösung und anderen organischen Substanzen beweglich thätigen Sauerstoff enthalten, der verschwindet auch der in dem mit Leontodon u. s. w. Wasser vorhandene thätige Sauerstoff schon nach kurzer Stunden von selbst und zwar unter Bildung einer spröde gelblichen Flüssigkeit, so dass die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen oder in der oxydirende Wirkung hervorzubringen vermag. Anlass nicht unbemerkt bleiben darf, dass, analog, das Verschwinden dieses Sauerstoffs unter Sonnenlicht ungleich rascher als in der Dunkelheit. Bei einem Versuche dieser Art bläute die Flüssigkeit lang von der Sonne beschienene Flüssigkeit nicht mehr, während ein im Dunkeln gehaltene gleiche Flüssigkeit die Tinctur nach dreier Tagen augenfälligst zu bläuen vermochte. Meinen Versuchen gemäss wirkt in gleicher Weise das Licht auf den in der gebläuten Guajaktinctur, der Chinonlösung u. s. w. enthaltenen thätigen Sauerstoff sich überhaupt sagen lässt, dass durch das Licht die chemische Thätigkeit jenes Grundstoffs gesteigert wird viel rascher als das Licht hebt die Wärme. Vermögen unserer Flüssigkeit auf, wie man sich vorstellen kann, dass letztere noch nicht ganz bis zu dem Grade die Fähigkeit die Guajaktinctur zu bläuen, erreicht. Eben so rasch bringen schon kleine Mengen alkalischer Oxyde den thätigen Sauerstoff

zum Verschwinden, welches Verhalten sie gleichfalls mit der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung u. s. w. gemein hat und darauf beruht, dass diese kräftigen Basen den vorhandenen beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch auf die mit ihm vergesellschafteten organischen Materien oxydirend einzuwirken.

Nicht unerwähnt will ich die Thatsache lassen, dass das Wasserstoffsperoxyd wie eine reducirende Substanz zu dem mit Leontodon u. s. w. behandelten Wasser sich verhält, d. h. dessen oxydirendes Vermögen ziemlich rasch zerstört, unter noch sichtlicher Entbindung von O, welche Wirkungsweise wenig auffallen kann, da bekannt ist, dass HO_2 einer Reihe ozonidischer Verbindungen: PbO_2 , Mn_2O_7 u. s. w. ihren thätigen Sauerstoff zu entziehen vermag, während es selbst zu Wasser reducirt wird. Wendet man bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von HO_2 an, so lässt sich bald davon selbst mittelst der empfindlichsten Reagentien keine Spur mehr nachweisen. Ich will noch beifügen, dass, wie das Leontodon, so auch noch eine Unzahl verschiedenartigster Pflanzen sich verhalten, unter welchen viele Syngenesisten ganz besonders sich auszeichnen, wie z. B. *Lactuca sativa*, *Senecio vulgaris* u. s. w. *) Es fragt sich nun, woher der thätige Sauerstoff des mit Leontodon u. s. w. behandelten Wassers stamme. Wäre derselbe schon in der Pflanze vorhanden, so müsste die Guajaktinctur, unter welcher man die Blätter, Stiele, Wurzeln u. s. w. des Leontodon zerquetschte, auch sofort sich bläuen, was in Wirklichkeit nicht geschieht, wie man hiervon durch den Versuch leicht sich überzeugen kann. Wird aber die unter der Harzlösung zerstossene Wurzel u. s. w. in Berührung mit atmosphärischer Luft oder reinem Sauerstoffgas gebracht, so bläut sie sich bald, wie bekanntlich diese Färbung auch eintritt beim Benetzen einer Scheibe der frischen Wurzel des Leontodon und vieler anderen Pflanzen mit Guajaktinctur. Der fragliche thätige Sauerstoff kann daher nur aus der atmosphärischen Luft stammen, aus wel-

*) Auch die getrockneten Blätter des Leontodon u. s. w., mit Wasser zusammengestampft, liefern eine die Guajaktinctur tief bläuernde Flüssigkeit.

cher ihn das Wasser während des Zerstämpfens aufnimmt. Da aber der atmosphärische Sauerstoff in thätigen Zustande sich befindet und deshalb rein, wenn es davon auch noch so viel enthielte, die Guajakur nicht zu bläuen vermöchte, so muss der aufgenommene Sauerstoff durch eine im Leontodon u. s. w. enthaltene Materie thätig gemacht werden, mit welcher selbst oder einer vorhandenen Substanz er zu einem Ozonid sich vereinigt, von dem derselbe erwähntermassigen auf eine oxydirbarer Körper sich übertragen lässt.

Die organische Materie des Leontodon u. s. w., welche den atmosphärischen Sauerstoff in den thätigen Zustand setzt, ist höchst wahrscheinlich die gleiche, der die Fähigkeit zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen, von welchem Metalle bekannt ist, dass es nebst diesem katalytischen Vermögen auch noch die Fähigkeit besitzt, dem mit ihm in Berührung kommenden gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen, so dass er z. B. die Guajakinctur zu bläuen und noch anderweitig Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche durch den ozonisirten Sauerstoff verursacht werden. Und zwar sind es die folgenden Gründe, welche zu einer solchen Vermuthung führen. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass alle organischen Materialien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, bei Anwesenheit auch verhältnissmässig sehr kleiner Mengen von Blausäure diese Wirksamkeit weder gar nicht mehr oder nur sehr schwach äussern. Stiel, Wurzel von Leontodon u. s. w., wenn mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen, fangen sofort an, Sauerstoffgas aus der umgebenden Flüssigkeit zu entbinden, welche Gasentbindung beim Zerquetschen der genannten Pflanzentheile ziemlich lebhaft wird, was nicht geschieht, wenn das angewendete Superoxyd auch nur winzige Mengen von Blausäure enthält. Ebenso verlieren diese Pflanzentheile ihr katalysirendes Vermögen schon dadurch, dass man sie nur kurze Zeit in Blausäuredampf verweilen lässt. Wird in erwähnter Weise die katalytische Wirksamkeit des Blattes u. s. w. gelähmt, so vermag auch das mit ihm behandelte Wasser die

tinctur nicht mehr zu bläuen, noch irgend eine der Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide verursachen. Selbstverständlich tritt die gleiche Wirkungslosigkeit auch ein, wenn das katalytische Vermögen besagter Pflanzentheile durch andere Mittel, z. B. durch deren Erhitzung unter Wasser aufgehoben wird.

Da nun die Fähigkeit des Leontodon u. s. w. in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinctur bläuende Materie (ein Ozonid) zu erzeugen gleichzeitig mit dem katalytischen Vermögen der Pflanze verschwindet, so darf hieraus wohl geschlossen werden, dass die eine dieser Wirksamkeiten die andere bedinge und beide einer und derselben Substanz zukommen.

Um zu zeigen, wie ausserordentlich empfindlich die katalysirende Materie des Leontodon u. s. w. gegen die Blausäure ist, will ich noch bemerken, dass frische Blätter dieser Pflanze, nur einige Secunden lang in Blausäuredampf gehalten, ihr Vermögen einbüßen, HO_2 zu zerlegen und die Fähigkeit, mit atmosphärischem Sauerstoff eine die Guajaktinctur bläuende Flüssigkeit zu erzeugen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass solche Blätter durch Liegenlassen in der freien Luft ihre ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wieder erlangen und damit auch die Fähigkeit, den gewöhnlichen Sauerstoff in HO_2 zu versetzen, welcher Angabe kaum eine Bemerkung beizufügen, dass das unter diesen Umständen wieder erlangte katalytische Vermögen auf der Verflüchtigung der in die Blätter eingedrungenen Blausäure beruht.

Wenn nun die im Voranstehenden beschriebenen Thatfachen schon an und für sich merkwürdig genug sind, so dürften dieselben auch noch eine physiologische Bedeutung haben und zwar desshalb, weil sie nach meinem Dafürhalten nahe Beziehung zu der immer noch unvollkommen verstandenen Respiration der Thiere zeigen. Dass bei diesem Vorgange die Blutkörperchen eine maassgebende Rolle spielen und sie vorzugsweise es seien, welche den eingeathmeten atmosphä-

rischen Sauerstoff zur chemischen Wirksamkeit anregen, lässt sich wohl nicht mehr diesen Blutkörperchen wissen wir aber einem ausgezeichneten Grade das Vermögen Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu Wirksamkeit sehr innige Beziehungen derselben Stoff, d. h. die Fähigkeit bezeugt, zu Stande dieses Element einzuwirken in ähnlicher Weise genannte Metall thut.

Nun habe ich aber schon früher gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen kleine, ihnen beigemischte Mengen von Sauerstoff nahe gänzlich aufgehoben wird, ohne dass der Sauerstoff stört oder irgendwie chemisch verändert würde. Von mir an diese Thatsache die Vermuthung, dass die Giftigkeit der genannten Säuren, die Lähmung oder vielmehr Lähmung des Vermögen der Blutkörperchen beruhe, den eingeathmeten unthätigen Luft chemisch zu erregen, was selbstverständlich ist, dass die tionsvorgänge im Organismus unterbrechen, den stickungstod des Thiers zur Folge haben müssen.

Aus obigen Angaben ist leicht zu ersehen, dass das Verhalten der in dem Leontodon und so in den Pflanzen enthaltenen sowohl katalysirenden als auch stoffeiregenden Materien und demjenigen der Luft eine grosse Aehnlichkeit besteht. Jene Substanzen, die in Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung mit den letztern sofort in den thätigen Zustand übergehen, sind nun befähigt ist, auf eine Anzahl unorganischer Materien oxydirend einzuwirken, gegen welche in seiner gewöhnlichen Beschaffenheit gleichgültig hält. Wir dürfen daher das Wasser, welches in der Luft in der oben beschriebenen Weise u. s. w. behandelt worden, dem Blut vergleichbar, atmosphärischer Sauerstoff zugeführt wird. Im Moment tritt der vom Wasser aufgenommene Sauerstoff in den thätigen Zustand und fängt derselbe desshalb an, auf vorhandene organische Substanzen ox

wirken, jedoch so, dass diese Oxydation nur allmählich erfolgt und daher eine merkliche Zeit vergeht, bis aller in der Flüssigkeit vorhandene thätige Sauerstoff verbraucht ist.

Es muss daher auch für die Blutkörperchen möglich sein, den durch sie thätig gemachten Sauerstoff einige Zeit als solchen zu enthalten, desshalb denselben bei der Blutbewegung mit sich fortzuführen und da abzugeben, wo im Organismus ein Oxydationsvorgang stattfinden soll, welches Verhalten übrigens die Möglichkeit nicht ausschliesse, dass sie selbst allmählich durch den gleichen Sauerstoff oxydirt, d. h. zerstört würden. Wenn es nun aber zweifellose That-
sachen sind, dass kleine Mengen Sauerstoff in der Blutbahn verbleiben können, so ist es nicht zu verwundern, dass auch in der That eine merkliche Zeit vergeht, bis aller in der Flüssigkeit vorhandene thätige Sauerstoff verbraucht ist.

wurden. Wenn es nun aber zweifellose That-
sachen sind, dass kleinste Mengen von Blausäure die sauerstoff-
wirksame der in dem Leontodon u. s. w. enthal-
tenen Materie hemmen und deshalb Oxydationswirkungen
verhindern, so werden, welche bei Abwesenheit jener Säure stattfinden
würden, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn letztere in
gleicher Weise die ähnliche Wirksamkeit der Blutkör-
perchen I hemmen. Auf die Frage, wie die Blausäure diesen
Sicherheits-Veränderung ein Einfluss ausübe, lässt sich für jetzt nur das mit
Veränderung sagen, dass sie diess nicht durch eine chemische
Wirkung der genannten organischen Materien bewirke.
Wird aber daraus erhellt, dass das Leontodon, die Blutkör-
perchen u. s. w. nach Entfernung der Blausäure ihre frühere
Wirksamkeit wieder erlangen. Wie mir scheint, wird man
sich obige Frage auf eine positive Weise so lange nicht
antworten können, als uns die nächste Ursache der ver-
änderten Zustände des Sauerstoffs unbekannt ist, wie auch
die Natur der chemischen Wirksamkeit ein Räthsel bleibt,
obwohl gewisse unorganische und organische Materien zeigen,
dass dabei selbst eine stoffliche Veränderung zu erleiden, wie
uns hiervon das Verhalten des Platins zum Sauerstoff und
Wasserstoffsuperoxyd ein typisches Beispiel liefert.
Es mag sein, dass die bezeichnete Wirksamkeit auf

*) Auf die Wirksamkeit des Platins, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren, scheint die Blausäure keinen merklich hemmenden Einfluss auszuüben, wie daraus abzunehmen ist, dass Platinmohr in HO_2 eingeführt, das merkliche Mengen von HCy enthält, noch eine sehr lebhaftesauerstoffgasentwicklung verursacht.

gewissen Bewegungszuständen beruht, in welchen die ersten Theile der katalysirenden Materien sich befinden, die sie desshalb auch in anderen Körpern verursachen, auch Bewegungszustände der letzteren aufheben könnten, allein bis jetzt sind diess blosser Muthmaassungen, auf die noch keine genügende Theorie sich stützen lässt. Wir können daher vorerst wohl nichts anderes thun, als die durch die besagte eigenthümliche Wirksamkeit verursachten Erscheinungen und deren Beziehungen zu einander möglichsamständig und genau festzustellen, auf welchem Wege vielleicht späterhin gelingen dürfte, tiefer in diese Verhältnisse einzudringen, deren Enthüllung sicherlich nicht könnte, einen namhaften Fortschritt der Chemie und Physiologie zu begründen.

Ich darf diese Mittheilung nicht schliessen, ohne zuvor früher von mir veröffentlichte Abhandlung: „Ueber das Vorkommen von Nitriten und Nitraten in der Pflanzenwelt“ zurückzukommen, um eine dort gemachte Annahme berichtigen. Aus der Thatsache, dass verschiedene Arten vieler Pflanzen beim Zusammenstossen mit Wasser eine saure Flüssigkeit liefern, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, habe ich geglaubt, auf die Anwesenheit von Nitriten in solchen Gewächsen schliessen zu dürfen. In der That kommt auch diesen Salzen die erwähnte Reaction in einem solchen Grade zu, dass auf dieselben der Jodkaliumkleister wohl das empfindlichste Reagens sein dürfte. Hierher habe ich jedoch einige damals mir noch unbekannt gewordene Thatsachen kennen gelernt, welche mich jetzt an der Richtigkeit meiner damaligen Annahme zweifeln lassen müßten.

Zunächst sei bemerkt, dass das mit *Leontodon* behandelte Wasser die Guajakinctur und den angesäuerten Jodkaliumkleister anfänglich gleich tief bläut, dass es nachdem es aufgehört hat, die erstere Reaction hervorzubringen, auch nicht mehr den besagten Kleister zu bläuen, und überhaupt die Abnahme dieser beiden Wirkungen in demselben Schritt hält. Schon dieses Zusammengehen lässt vermuthen, dass die beiden Reactionen von der gleichen Ursache herrühren; zu dem kommt aber noch, dass frische Blätter

on u. s. w., nur wenige Secunden lang selbst in schwachsaurem Dampf gehalten und dann mit Wasser zerstampft, eine Flüssigkeit liefern, die eben so wenig den angeäuerten Kleister als die Guajakinctur zu bläuen vermag, erstere Reaction doch eintreten sollte, falls ein fertiges Nitrit in der Pflanze vorhanden wäre.

Kleine Mengen einer Lösung von Eisenoxydulsalz, Pyrochloressäure, Hämatoxylin, Brasilin u. s. w. berauben erwähnlichen Kleister das frische Leontodonwasser seiner Fähigkeit, die Guajakinctur zu bläuen; das so behandelte Wasser vermag auch nicht mehr den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; welche hemmende Wirkung die genannten Substanzen auf eine Nitritlösung nicht hervorbringen. Wie bereits angegeben, berauben schon kleine Mengen von Alkalien oder sauren Erbsen die Versuchsflüssigkeit sofort der Fähigkeit, die Guajakinctur zu bläuen und auch in diesen Fällen bösst die saure Flüssigkeit das Vermögen ein, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu färben, was bei der Nitritthaltigkeit des Leontodonwassers u. s. w. nicht geschehen könnte. Was jedoch nach meinem Ermessen die Abwesenheit von Nitriten in dem Leontodon und anderen diesem ähnlich sich verhaltenden Pflanzen ausser Zweifel stellt, ist die Thatsache, dass die Blätter des genannten Gewächses u. s. w., unter verdünntem angesäuerten Jodkaliumkleister (also bei ausgeschlossenen atmosphärischen Sauerstoff) zerstampft, den letztern nicht im mindesten bläuen, welche Reaction doch eintreten müsste, wenn auch nur winzige Mengen eines salpetrigsauren Salzes im Leontodon u. s. w. enthalten wären.

Alle die angeführten Thatsachen scheinen mir daher zu der Annahme zu berechtigen, dass die fragliche Bläue des angesäuerten Jodkaliumkleisters durch das gleiche oxydirende Agens verursacht werde, welches die Guajakinctur bläut, nämlich durch thätigen mit einer organischen Materie vergesellschafteten Sauerstoff*).

*) Es verdient hier erwähnt zu werden, dass unter dem Berührungseinfluss des Platinmohrs der gewöhnliche Sauerstoff wohl die Guajakinctur, nicht aber den säurefreien Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, welche Färbung jedoch bei Anwesenheit verdünnter Schwefel-

In der zuletzt erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass viele Pflanzen erst bei längerem Maceriren mit Wasser die Flüssigkeit die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, ohne dass sie aber die Fähigkeit besitzen, die tinctur zu färben vermöchten. Diese Reaction rührt von dem Stoffe her, wie ich diess schon früher bemerkt habe, welcher unter dem reducirenden Einflusse organischer Materien aus den in solchen Pflanzen enthaltenen Nitraten entstehen, über welche Reduction die nachstehende Abhandlung noch nähere Aufschlüsse geben wird.

II. Ueber die Umwandlung der Nitate in Nitrite Conferven und andere organische Gebilde

Vor Jahren schon ist von mir die Thatsache bekannt worden, dass nicht nur die oxydirbaren Metalle: Zinn, Mangan, Eisen, Kupfer, Platin u. s. w., sondern auch viele organische Substanzen in Wasser gelösten alkalischen und andern Nitraten bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Nitrite umgewandelt werden vermögen. Einige theoretische Gründe liessen mich vermuthen, dass zwischen dem Vermögen organischer Substanzen das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu reduciren und deren Fähigkeit, die salpetersauren — zu salpetersauren Salzen zu reduciren, ein Zusammenhang bestehen würde. Die im Nachstehenden beschriebenen Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche sollten mich davon überzeugen, glaube, an einem solchen Zusammenhange kaum zweifeln lassen.

Frische Conferven, wie sie so häufig in stehendem Wasser vorkommen, vermögen das Wasserstoffsuperoxyd lebhaft zu katalysiren und sie sind es auch, wie meine Beobachtungen die in Wasser gelösten Nitate ziemlich rasch in Nitrite umwandeln, wie ich schon bemerkt habe, dass Wasser, welches nur geringe Mengen, Nitrat u. s. w. enthält, den angesäuerten Jodkaliumkleister u. s. w. sofort eintritt, so dass also auch in dieser Hinsicht die genannte Materie sich verhält.

auf das tiefste zu bläuen wie auch die übrigen Nitritreactionen augenfälligst hervorzubringen vermag, nachdem dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden mit einer hinreichenden Menge frischer Conferven zusammengestanden, welche vorher mittelst destillirten Wassers von anhängenden Unreinigkeiten gereinigt worden. Da bei Anwendung chemisch reinen Wassers unter den erwähnten Umständen die Nitritreactionen nicht eintreten, so beweist dies, dass die Pflanze selbst kein salpetersaures Salz enthält und dass das zum Vorschein kommende Nitrit aus dem dem Wasser beigefügten Nitrat entstanden ist.

Es ist in der voranstehenden Mittheilung angegeben, dass die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure das HO_2 katalysirende Vermögen organischer Materien stark schwäche, von welcher Regel auch die Conferven keine Ausnahme machen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass nitrathaltiges Wasser, dem verhältnissmässig nur äusserst wenig Blausäure beigemischt worden, wochenlang mit Conferven zusammenstehen kann, ohne die Fähigkeit zu erlangen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, vorausgesetzt, es werde der Versuch in verschlossenen Gefässen angestellt, d. h. die Verflüchtigung der Blausäure verhindert.

Conferven 10—15 Minuten lang in siedendes Wasser gehalten, katalysiren das Wasserstoffsuperoxyd nur noch schwach, wie sie auch nur sehr langsam reducirend auf die Nitate einwirken. Nach meinen früheren Versuchen sind in allem Quell-, Fluss- und Seewasser noch nachweisbare, wenn bisweilen auch nur winzige Mengen von Nitraten vorhanden, welche mittelst der von mir zu seiner Zeit angegebenen Methode leicht und rasch sich erkennen lassen. Enthält z. B. Brunnenwasser so viel Nitrat, dass jenes den angesäuerten Jodkaliumkleister tief bläut, nachdem es nur kurze Zeit mit der gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne geschüttelt oder aufgekocht worden, so wird das gleiche Wasser, mit einer gehörigen Menge Conferven nur wenige Stunden in Berührung gesetzt, die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervorbringen. Es lassen sich daher mit Hilfe dieser Pflanzen Spuren eines Nitrats entdecken, wobei jedoch zu beachten ist,

dass man die Conferven nicht zu lange auf das zu prüfende Wasser einwirken lasse, weil dieselben, wie später noch ständlicher bemerkt werden soll, auch die Nitrite ziemlich rasch reduciren unter völliger Zerstörung dieser Salze, in welchem Falle derartige Wasser trotz seiner ursprünglichen Nitrathaltigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister verständlich nicht mehr bläuen würde.

In meinen Arbeiten über die Veränderungen des Harns des Menschen ist gezeigt worden, dass diese Flüssigkeit, an offener Luft einige Zeit sich selbst überlassen, nitrihaltig werde, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das tiefste bläuen zu können, und dass die Erzeugung des salpetrigsauren Salzes zusammenfallen mit dem Auftreten eines Pilzes, der sowohl HO_2 zu katalysiren, als auch die Nitrates in Nitrite überzuführen vermag, welche die Wirkungen der besagte Pilz bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure nicht mehr hervorbringt. Hieraus ist abzunehmen, dass es diese katalysirende Pflanze ist, welche das im Harn enthaltene Nitrat zu Nitrit reducirt, und lässt die Thatsache begreifen, dass diese Flüssigkeit bei Gegenwart kleiner Mengen von Blausäure nicht nitrihaltig wird, wie lange man sie auch sich selbst überlassen mag. Ich habe wahre solchen Harn schon seit sechs Monaten auf, ohne dass derselbe bis jetzt die geringste Veränderung erlitten hat. Aehnlich unsern Pilze wirken auch die Conferven auf das im Harn enthaltene Nitrat ein, so dass derselbe frisch gelöst mit den besagten Pflanzen nur wenige Stunden in Berührung zu stehen braucht, um den erwähnten Kleister augenblicklich bläuen zu können, was bei Anwesenheit von nur wenig Blausäure natürlich ebenfalls nicht mehr geschieht.

Von der gewöhnlichen Bierhefe ist bekannt, dass Wasserstoffsperoxyd ziemlich lebhaft katalysirt, deren Wirksamkeit durch die Blausäure stark gelähmt wird. Der Versuch zeigt nun, dass die Hefe gleich den Conferven dem Harnpilz auf die gelösten Nitrates reducirend wirkt, so dass z. B. nitrathaltiges Brunnenwasser oder frischer Harn nur wenige Stunden lang mit Hefe in Berührung gebracht die deutlichste Nitritreactionen hervorbringt, was durch d

wesenheit einer kleinen Menge von Blausäure gleichfalls verhindert wird.

Schwämme und Pilze überhaupt zerlegen nach meinen Beobachtungen HO_2 sehr lebhaft und alle die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen dieser Art verhielten sich zu den Nitraten wie Conferven, die Hefe u. s. w., was mehr als nur wahrscheinlich macht, dass alle Pflanzenmaterien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, auch die salpetersauren in salpetrigsaure Salze umwandeln können.

Unter den thierischen Gebilden zeichnen sich bekanntlich die Blutkörperchen ganz besonders durch das Vermögen aus, HO_2 in Sauerstoff und Wasser umzusetzen, und sie sind diess aber auch bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure ebenfals nicht mehr thun. Mit anderen thierischen, das bei Versuche Superoxyd zerlegenden Materien habe ich noch keine wie we angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass Conferv den Blutkörperchen u. s. w. sich verhalten werden.

Wie oben im Vorbeigehen bemerkt wurde, üben die Conferven auch auf die gelösten Nitrite einen reducirenden Einfluss aus, wie daraus hervorgeht, dass nitrathaltiges Wasser, das auch die Einwirkung der genannten Pflanzen erst nitritig geworden, bei längerer Berührung mit denselben auf angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, welche durch die Annahme einer gänzlichen Zerstörung des anfänglich entstandenen Nitrits sich erklären. Und wie die Conferven verhalten sich auch die Hefe, Harnpilz, die Blutkörperchen u. s. w., woher gelegentlich kommt, dass Harn, der so nitrihaltig geworden, den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, nach einiger Zeit diese Reaction nicht mehr hervorbringt.

Wie nun die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure die Ueberführung der Nitrates in Nitrite hemmt, so verhindert die gleiche Säure auch die Zerstörung der letzteren Salze, wie man daraus abnehmen kann, dass Conferven, Hefe, Blutkörperchen u. s. w. auch noch so lange mit Blausäure- und nitrihaltigem Wasser in Berührung gelassen, demselben die

Fähigkeit nicht entziehen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen.

Einige der oben erwähnten Thatsachen veranlassen schliesslich noch ein paar Worte über die Beobachtung sagen, gemäss welcher manches Trinkwasser ausser Nitraten auch noch so viel Nitrit enthält, dass dasselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister augenfällig zu bläuen vermag. hat namentlich Herr Dr. Goppelsröder bei seiner neulich veröffentlichten Untersuchung sämmtlicher Trinkwässer der Stadt Basel gefunden, dass mehrere derselben die erwähnte Nitritreaction zeigen. Woher nun diese Nitrihaltigkeit? Obwohl die salpetrigsauren Salze auch auf synthetischem Wege entstehen können, so bin ich doch der Ansicht, dass die in den besagten Wassern vorkommenden Nitrite durch Reduction von Nitraten gebildet werden. Dass letztere in jedem Wasser in grösserer oder kleinerer Menge sich vorfinden, habe ich bereits erwähnt und wohl bekannt ist auch, dass an manchen Orten der Boden durch welchen das Wasser sickert, Conferven und andere organische Gebilde angehäuft, mit welchen dorthin geflossenes nitrihaltiges Wasser einige Zeit in Berührung zu stehen kommt, so muss dasselbe nitrihaltig werden, wie ja angegeben ist, dass man maassen eine solche Veränderung des Trinkwassers mittelst Conferven u. s. w. sehr leicht künstlich sich bewerkstelligen lässt. Die Richtigkeit meiner Ansicht über die Entstehungsweise der Nitrite im Trinkwasser vorausgesetzt, so würde dem Vorkommen eines solchen Salzes im Trinkwasser kein Schluss sich ziehen lassen, dass letzteres mit Organismen dieser oder jener Art einige Zeit in Berührung gestanden habe, und dürfte deshalb diese Nitrihaltigkeit auch nicht der Vermuthung Raum geben, dass in solchem Wasser mikroskopische Organismen vorhanden wären. Ich habe beobachtet, dass nitrihaltiges aber völlig nitritfreies Brunnenwasser mit Conferven, frischen und verfaulten Pilzen nur wenige Minuten in Berührung sammengerührt und dann durch ein Filtrum gehen lässt. Die durchgelaufene Flüssigkeit vermochte noch in sichtbarer Weise das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und vermochte mehrtägigem Stehen auch den angesäuerten Kleister

lichst zu bläuen. Hieraus erhellt, dass das filtrirte Wasser immer noch eine die Nitate reducirende Materie enthalten habe, wie auch die oben erwähnten Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass diese Materie die gleiche gewesen sei, welche dem Wasser eine katalysirende Wirksamkeit ertheilt, zu welcher Vermuthung man um so eher berechtigt sein dürfte, als das besagte Wasser durch kleine Mengen beigefügter Blausäure oder durch Aufkochen die Fähigkeit verliert, HO_2 zu katalysiren oder nitrithaltig zu werden.

Da in neuester Zeit die Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Beschaffenheit des Trinkwassers grösserer Städte gelenkt worden, und man geneigt ist, dieselbe mit dem Gesundheitszustande der Menschen in Verbindung zu bringen, so dürften die in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Thatsachen wohl auch einige Beachtung verdienen. Ich enthalte mich geflissentlichst der Aeusserung irgend einer Meinung über den Einfluss, welchen Wasser von dieser oder jener Beschaffenheit auf die Gesundheit der davon geniessenden Personen ausüben möchte: es ist diess die Sache der Physiologen und Aerzte; doch aber dürfte anzunehmen sein, dass nitrat- oder nitrithaltiges Wasser als solches nicht nachtheilig auf die Gesundheit einwirke schon in Betracht der an und für sich kleinen Mengen dieser Salze, welche selbst in einem daran verhältnissmässig reichen Trinkwasser sich vorfinden. Sollte aber die Nitrithaltigkeit auf Organismen hinweisen, mit welchen solches Wasser in Berührung gekommen, und wäre es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass dieselben, durch dieses Wasser in den Körper eingeführt, hier fermentartig wirken und eigenthümlich chemisch-physiologische Veränderungen in dem mit ihnen in Berührung kommenden organischen Material verursachen, so gewänne das Vorkommen von Nitriten allerdings eine nicht kleine mittelbare Bedeutung. Ein solches Vorkommen könnte möglicher Weise zur Entdeckung einer Krankheitsursache, nämlich zur Auffindung von Organismen führen, welche, wie die Krätzmilbe in der Haut, im Innern des Körpers abnorme Zustände herbeiführen. Bevor jedoch diese Verhältnisse durch zahlreiche und verlässliche Beobachtungen und Versuche zweifellos ermittelt

sind, können die darüber geäusserten Ansichten *nicht anders* als unsicher und schwankend sein, wesshalb es *nöthig ist*, über solche Gegenstände sich äusserst behutsam und umsichtig auszusprechen.

III. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen.

Allgemeine Thatsachen haben für die Wissenschaft immer die grosse Bedeutung, dass die Kenntniss derselben zum Verständnisse vieler einzelner Erscheinungen führt, wesshalb auch die nachstehenden Angaben die Beachtung der Pflanzenphysiologen wohl verdienen dürften:

1) Alle Pflanzensamen enthalten in Wasser lösliche (wenigstens durch das Filtrum gehende) Materien von eiweissartiger Beschaffenheit, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsperoxyd in Sauerstoff und Wasser umsetzen *).

2) Die gleichen Materien vermögen die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie dies auch das fein zertheilte Platin und die Blutkörperchen thun.

3) Die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten wässrigen Auszüge aller Pflanzensamen nehmen ozonisirten Sauerstoff so auf, dass derselbe darin noch einige Zeit im beweglichen Zustande sich erhält, wesshalb die mit Ozon behandelten Auszüge anfänglich die Guajaktinctur zu bläuen vermögen etc.

4) Den besagten Materien kommt insgesamt das Vermögen zu, schon bei gewöhnlicher Temperatur den gelösten Nitraten Sauerstoff zu entziehen, um sie erst in Nitrite überzuführen und bei längerer Einwirkung auch diese Salze (durch Sauerstoffentziehung) zu zerstören.

5) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure hemmt die Fähigkeit dieser Materien, das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren, die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen und desoxydirend auf die Nitrate und Nitrite einzuwirken.

*) Diesen Materien verdanken die Pflanzensamen die Eigenschaft, selbst in stark mit Wasser verdünntem Wasserstoffsperoxyd eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung zu verursachen.

6) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure in den Pflanzensamen hemmt auch die Keimung derselben.

Was die unter 1 und 2 erwähnten Thatsachen betrifft, beruhen sie nach meinem Dafürhalten auf Zustandsveränderung, welche die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs unter dem Berührungseinflusse der beagten Pflanzenmaterien erleidet. Nach meinen Erfahrungen kommt nämlich nur dem ozonisirten Sauerstoff (dem gebundenen sowohl als dem freien) die zweifache Eigenschaft zu, mit dem Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umzusetzen und die Guajaktinctur zu bläuen. HO_2 für sich allein bringt nicht die geringste Wirkung auf die besagte Harzlösung hervor, führt man aber in ein Gemisch beider Flüssigkeiten fein zertheiltes (sauerstofffreies) Platin oder Blutkörperchen oder die in Rede stehenden Säamenauszüge ein, so wird erwähntermaassen dasselbe sofort gebläut, aus welcher Färbung erhellt, dass unter dem Berührungseinflusse sowohl des Metalls als der genannten organischen Materien ein Theil des in HO_2 vorhandenen Sauerstoffs eine dem freien oder gebundenen ($\text{PbO} + \Theta$ u. s. w.) Ozon gleiche Wirksamkeit erlangt. Da nun der freie und gebundene ozonisirte Sauerstoff mit HO_2 in HO und O sich umsetzt, so wird hieraus begreiflich, wesshalb die Materien, welche die HO_2 -haltige Guajaktinctur bläuen, immer auch das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermögen.

Selbstverständlich findet diese Zustandsveränderung der einen Sauerstoffhälfte von HO_2 nur da statt, wo letzteres in Berührung mit dem Platin oder den ihm ähnlich wirkenden organischen Materien zu stehen kommt; es wird aber der unter diesen Umständen ozonisirte Sauerstoff mit den ihm zunächst gelegenen Theilchen des noch vorhandenen HO_2 sofort in O und Wasser sich umsetzen. Kommt ein neuer Theil des Superoxyds in Berührung mit Platin oder den erwähnten organischen Substanzen, so wird derselbe natürlich in gleicher Weise katalysirt, was bei gehörig langer Einwirkung die gänzliche Zerstörung des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zur Folge haben muss.

Dieser Auseinandersetzung gemäss wird also in dem

einen der beiden erwähnten Fälle der aus HO_2 stammenden ozonisirten Sauerstoff zum Guajak treten, um damit die bekannte blaue Verbindung zu bilden, während derselbe ozonisirte Sauerstoff in dem andern Falle mit einem Theil von Wasser und O sich umsetzt. Vom Platin ist bekannt, dass es auf den freien unthätigen Sauerstoff chemisch einwirkt, woher es kommt, dass derselbe unter dem Einflusse dieses Metalles die Guajaktinctur zu bläuen und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, denen die Guajaktinctur, welche nur der ozonisirte Sauerstoff verursachen kann.

Was nun die Substanzen der Pflanzensamen betrifft, welche HO_2 zu katalysiren und die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, so finden sich unter denselben wohl auch solche, welchen ähnlich dem Platin das Vermögen zukommt, dem gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen. Derartige Materien sind z. B. in den Samen *Scorzonera hispanica* und *Cynara scolymus* enthalten, von welchen der letztgenannte ganz besonders sich auszeichnet, wiewohl schon daraus sich abnehmen lässt, dass derselbe mit der 6fachen Menge Wasser in Berührung mit der atmosphärischen Luft zusammengestossen, eine Flüssigkeit liefert, welche sich allein die Guajaktinctur wie auch den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste zu bläuen vermag. Da aber die Harzlösung oder den Kleister bläuende thätige Sauerstoff noch nicht in den besagten Samen enthalten ist, sondern aus der Luft stammt, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass bei Ausschluss der letzteren die erwähnte Bläuung nicht eintritt.

Die in Berührung mit der atmosphärischen Luft gemachten wässerigen Auszüge der meisten von mir untersuchten Pflanzensamen, obwohl sie alle HO_2 zu katalysiren und die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, färben die Harzlösung entweder gar nicht oder nur sehr schwach, verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Blutkörperchen, welche zwar HO_2 lebhaft zerlegen und die HO_2 -haltige Guajaktinctur tief bläuen, ohne aber in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff die Bläuung der Guajaktinctur bewirken zu können.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss auch den das Wasserstoffsperoxyd katalysirenden Materien der meisten Pflanzensaamen die Fähigkeit abzugehen scheint, nach Art des Platins chemisch erregend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einzuwirken, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass es nur Nebenumstände sind, durch welche die Bläuung der Guajaktinctur verhindert und die sauerstoffregende Wirksamkeit besagter Materien verhüllt wird. Unter diesen Nebenumständen verstehe ich das Vorkommen solcher Substanzen in den besagten Saamen, welche den durch die gleichzeitig vorhandenen katalysirenden Materien erregten Sauerstoff begieriger aufnehmend, als dies das Guajak thut, dadurch die Bläuung des Harzes verhindern. Derartige Substanzen sind z. B. die Gerbsäuren, von welchen schon winzige Mengen das mit dem Saamen von Cynara u. s. w. und Luft zusammengestos- en angesäuerte Wasser verhindern, die Guajaktinctur oder wenn sie mit Jodkaliumkleister zu bläuen. Eine gleich Anwesenheit der Wirksamkeit zeigen auch viele Pflanzensaamen, demjenigen von Cynara u. s. w. und Wasser bei von atmosphärischer Luft zusammengestossen a erwähn-termaassen die Blutkörperchen den be- Pflanzenmaterien gleichen und von jenen ange- werden darf, dass vorzugsweise die es seien, welche den Thieren eingeathmeten atmosphärischen Sauer- chemischen Thätigkeit anregen, so dürfte wohl die e zulässig sein, dass auch alle in den verschiedenen ormen vorkommenden das Wasserstoffsperoxyd ärenden Materien die gleiche Wirkung auf den un- n Sauerstoff hervorbringen, ob dieselben in Berührung atmosphärischer Luft die Guajaktinctur bläuen oder nicht. Bekanntlich beruht die Keimung der Pflanzensaamen in nischer Hinsicht zunächst auf der Aufnahme atmosphä- chen Sauerstoffs und der damit verknüpften Kohlensäure- bildung, so dass man sagen darf, im ersten Stadium ihrer Entwicklung gleiche die Pflanze einem athmenden Thiere. Es kann aber wohl kaum zweifelhaft sein, dass bei der Kei- mung der unthätige atmosphärische Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit in ähnlicher Weise angeregt werde, wie dies bei

der Respiration der Thiere geschieht. Wie nun letzteren Vorgänge die Blutkörperchen die Rolle eines stoffregens spielen, so bei der Keimung der Pflanze die darin enthaltenen das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren und die HO_2 -haltige Guajakinctur bläuenden Mittel, und wie schon durch kleine Mengen von Blausäure die Sauerstoff sich beziehende Wirksamkeit der Blutkörperchen gehemmt und dadurch der Tod eines Thiers herbeiführt wird, so verhindert auch die gleiche Säure die Keimung der Pflanzensamen. In welcher Weise der reducirte Sauerstoff, welchen die besprochenen organischen Materialien gelöstes Nitrate und Nitrite ausüben, mit ihrem katalytischen Vermögen zusammenhänge, weiss ich vorerst noch nicht zu sagen: da jedoch die besagte Wirksamkeit ebenfalls durch Sauerstoff (enthalten in NO_2 und NO_3) sich beziehend, so selbst durch das gleiche Agens (die Blausäure) gehemmt wird, welches die besagten organischen Materialien verhielten, so lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd oder die HO_2 -haltige Guajakinctur in der oben erwähnten Weise einzuwirken, so lässt sich daran zweifeln, dass alle diese auf den freien und gebundenen Sauerstoff sich beziehenden Wirksamkeiten auf eine Anregung der chemischen Thätigkeit dieses Elements zurückzuführen, wenn uns auch einstweilen noch unbekannt bleibt, in welcher Wirkung hervorgebracht wird.

IV. Ueber das empfindlichste Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Wir kennen zwar bereits einige Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, deren Empfindlichkeit ausserordentlich ist, wie z. B. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister in Verbindung mit einer Eisenoxydulsalzlösung, mit dessen Hülfe man in Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlichst nachweisen lässt; man wird aber aus den nachstehenden Angaben sehen, dass es zu diesem Behufe noch ein anderes Mittel giebt, dessen Empfindlichkeit diejenige des vorhin besprochenen Reagens bei Weitem übertrifft.

Es ist schon anderwärts bemerkt worden, dass

rigen Auszüge sämtlicher Pflanzensamen die Eigenschaft haben, die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen, in welcher Beziehung derjenige der gekeimten Gerste sich ganz besonders auszeichnet, wesshalb die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen in der Kälte bereiteten Malzauszug sich anwenden lässt, um in einer Flüssigkeit noch verschwindend kleine Mengen des genannten Superoxyds zu entdecken.

Tröpfelt man in einige Gramme Wasser, das ein Milliontel HO_2 enthält, so viel Guajaklösung, bis die Flüssigkeit milchig geworden, und fügt man nun derselben Malzauszug zu, so bläut sich das Gemisch ziemlich rasch auf das Augenfälligste; ja Wasser, welches nur ein Zehnmilliontel HO_2 enthält, verursacht unter den erwähnten Umständen noch eine sichtliche Bläunung, woraus erhellt, dass es wenig andere Stoffe geben dürfte, von denen durch chemische Mittel noch so kleine Mengen nachgewiesen werden können. Leicht begreift sich daher, dass diese so ausserordentliche Empfindlichkeit des Reagens es möglich macht, die Bildung von HO_2 noch da zu erkennen, wo man dieselbe nicht vermuthen sollte.

Wasserfreier Weingeist scheint in der Dunkelheit gegen den gewöhnlichen Sauerstoff vollkommen gleichgültig sich zu verhalten, wie ich aus der Thatsache zu schliessen geneigt bin, dass solcher Alkohol, nachdem er sechs Monate lang im Dunkeln mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, mittelst meines Reagens geprüft, auch keine Spur von HO_2 enthielt. Zwanzig Gramme dieses Weingeistes in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche in kräftigem Sonnenlichte etwa zehn Minuten lang lebhaft geschüttelt, erwiesen sich schon so HO_2 -haltig, dass sie durch Guajaktinctur und Malzauszug deutlichst gebläut wurden, und kaum bedarf es der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Färbung um so tiefer ausfällt, je länger der Weingeist in der angegebenen Weise behandelt worden. Und ebenso versteht es sich von selbst, dass auch unter dem Einfluss des zerstreuten Lichts (obwohl langsamer) diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, woher es kommt, dass Weingeist (auch der wasserhaltige), in lufthaltigen Flaschen einige Zeit im Laboratorium u. s. w. aufbewahrt, durch unser Reagens gebläut wird. Aus

diesen Thatsachen darf daher mit Sicherheit geschlossen werden, dass jeder Weingeist, welcher auch im zerstreuten nur kurze Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung stand, nicht mehr ganz rein und je nach Umständen oder weniger HO_2 -haltig sei.

Wie nach meinen früheren Angaben das mit stark verdünnte Wasserstoffsuperoxyd selbst bei 10 centirt und theilweise unzersetzt überdestillirt werde so auch der HO_2 -haltige Weingeist. Alkohol, der zerstreuten Lichte durch längere Berührung mit atmosphärischer Luft so HO_2 -haltig geworden war, dass er zwar die Guajaktinctur und den Malzauszug, nicht aber die viel weniger empfindliche Reagens der Chromsäure wurde, unterwarf ich der Destillation, vom Ganzen zehnthheile überziehend. Das Destillat bläute sich noch, obwohl schwächer als der nicht destillirte Weingeist, während das rückständige Zehntel diese Reaction sehr hervorbrachte und durch SO_3 -haltige Chromsäurelösung tief lasurblau gefärbt wurde, was die durch Destillation bewirkte Concentration des im Weingeist enthaltenen HO_2 ausser Zweifel stellt.

Da den gemachten Angaben gemäss die Guajaktinctur ein eben so bequemes als empfindliches Mittel ist, die Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Alkohol u. s. w. entstandene Wasserstoffsuperoxyde zuweisen, so muss selbstverständlich die zu diesem Zweck taugliche Harzlösung mit Weingeist bereitet werden, der völlig frei von HO_2 ist. Um sich von dieser Reinheit zu überzeugen, löse man etwa ein Hundertel Guajak in dem reinen Weingeist und füge der Tinctur nebst Wasser den Malzauszug bei, welcher bei völliger Abwesenheit der Harzlösung ungebläut lassen muss. Da der mit steter Luft in Berührung stehende Weingeist schon allein, noch rascher aber bei seiner Harzhaltigkeit, erzeugt, so erhellt hieraus die Nothwendigkeit, die

*) In einer meiner früheren Mittheilungen ist angegeben, dass die Anwesenheit von Harzen, Camphenölen, Kampfer u. s. w. die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds namhaft beschleunigt.

tinctur im Dunkeln aufzubewahren, wenn sie als zuverlässiges Reagens auf HO_2 dienen soll, und rätlich ist, dieselbe vor ihrer Anwendung immer mit Malzauszug auf eine mögliche Verunreinigung mit diesem Superoxyde zu prüfen. Natürlich lässt sich mit Hilfe des in Rede stehenden Reagens zeigen, dass, wie der Weingeist, so auch der Methylalkohol, der gewöhnliche Aether, das Aceton und noch andere organische Flüssigkeiten mit beleuchtetem Sauerstoff HO_2 erzeugen, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass die beiden erstgenannten Substanzen diess noch viel schneller thun als der Weingeist.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass manche Metalle, gleichzeitig mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, sofort die Bildung von HO_2 veranlassen und in dieser Hinsicht namentlich das Zink sich auszeichne. Wie empfindlich nun unser Reagens auf das in dieser Weise entstandene Superoxyd ist, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bespritzt man auf einen Trichter gebrachte amalgamirte Zinkspähne mit destillirtem Wasser, so wird die ablaufende Flüssigkeit schon so viel HO_2 enthalten, dass sie beim Zufügen von Guajakinctur und Malzauszug sich deutlichst bläut, und eine gleich reagirende Flüssigkeit wird enthalten, wenn man die besagten Spähne nur einen Augenblick mit Luft und Wasser zusammenschüttelt, wobei man selbst siedendheisses anwenden kann. Um mit Hilfe unseres Reagens in einfachster Weise die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zu zeigen, welche bei der in feuchter Luft erfolgenden Oxydation mancher Metalle stattfindet, beobachte man folgendes Verfahren. Man umwickelt ein amalgamirtes und mit Wasser befeuchtetes Zink- oder Kadmiumstäbchen mit guajakhaltigem und Malzauszug benetztem Papierstreifen, unter welchen Umständen da, wo Metall und Papier sich innig berühren, an letzterem sofort ein blauer Flecken entsteht. Man erhält zwar diese Reaction auch mit den nicht amalgamirten Metallen von vollkommen reiner Oberfläche, da aber auf derselben bald eine, wenn auch nur äusserst dünne Oxydhülle sich bildet, so hören sie bald auf wirksam zu sein, während das

amalgamirte Zink u. s. w. länger rein glänzend bleibt, deshalb am geeignetsten ist, die Bildung von HO_2 anlassen.

Wie sich mit dem fraglichen Reagens winzige Mengen von HO_2 im Wasser entdecken lassen, so auch kleine Mengen dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds. Ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen in Gefässe aufgehängen, dessen Boden mit tausendmal dünnem Wasserstoffsuperoxyd bedeckt ist, färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten deutlich, welche Färbung natürlich von nichts anderem als dem Dampf herrühren kann. Dass aus siedendem starkem Wasserstoffsuperoxyd neben den Wasserdämpfen auch einiges HO_2 dampfförmig weggeht, lässt sich auf folgende Weise zeigen, und ebenso, dass der Raum einer kleinen Flasche, deren Boden mit angefeuchteten amalgamirten Metallspähnen bedeckt ist, nach nicht sehr langer Zeit mit HO_2 -Dampf enthält. Stellt man den Versuch bei 25—30° an, so wird ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen schon nach 12—15 Minuten vollständig gebläut sein. Zum Gelingen dieses Versuchs ist durchaus nothwendig, dass die Metallspähne auch die schwächsten Anflug einer Oxydhülle zeigen. Ist die Flasche an der warmen Stelle stehende Versuchesgefäss etwas hoch geschlossen, so dass die höheren Wandungen desselben mit Wasser sich beschlagen, so kann mit Hilfe unserer Methode die HO_2 -Haltigkeit dieses aus Dampf entstandenen Wassers leicht so nachgewiesen werden, dass man letzteres auf ein Stück Filtrirpapier aufsaugen lässt und mit einiger Guajaktinctur und Malzauszugs übergiesst.

Schliesslich muss ich noch daran erinnern, dass auch die Blutkörperchen die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen; nach meinen Beobachtungen bringen sie jedoch die Wirkung merklich langsamer als der Malzauszug hervor, weshalb allein schon der letztere den Vorzug vor den Blutkörperchen verdient. Hierzu kommt aber noch die Färbung des besagten Auszugs, welche eine dadurch hervorgebrachte sachte Bläuung der Guajaktinctur noch sicher erkennen lässt.

die durch die tiefere Färbung der Blutkörperchen entweder undeutlich gemacht oder gänzlich verhüllt würde. Man kann deshalb mit Hülfe des Malzauszugs noch viel kleinere Mengen von HO_2 in einer Flüssigkeit und namentlich im Wein- geiste nachweisen, als diejenigen sind, welche sich mittelst der Blutkörperchen erkennen lassen.

V. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff.

Nach meinen Versuchen vermögen bekanntlich die bezeichneten Materien unter dem Einflusse des Lichts mit merklichen Mengen Sauerstoff so sich zu beladen, dass derselbe auf eine Reihe anderer Körper überführbar ist, in welcher Hinsicht das Terpentin- und Wachholderbeeröl ganz besonders sich auszeichnen. Wie ich zu seiner Zeit gezeigt habe, ist dieser bewegliche Sauerstoff nicht an Wasser, sondern an das Terpentinöl u. s. w. gebunden.

Von den Blutkörperchen haben meine Versuche dargethan, dass sie den in Rede stehenden Sauerstoff bestimmen zum Guajak zu treten, wie daraus erhellt, dass die geistige Lösung dieses Harzes mit einer sauerstoffhaltigen Materie der bezeichneten Art vermischt, beim Zufügen von Blutkörperchen sofort sich bläut, ein Verhalten, übereinstimmend mit demjenigen, welches die gleichen Körperchen zum beweglichen Sauerstoff des Wasserstoffsperoxyds zeigen. Es stand deshalb zu vermuthen, dass auch der Malzauszug die gleiche Wirksamkeit äussern werde, und in wie weit dies der Fall ist, wird man aus den nachstehenden Angaben entnehmen können.

Lässt man einige Tropfen Terpentinöl, das unter dem Einflusse des Lichts längere Zeit in Berührung mit atmosphärischer Luft gestanden, in etwa 4 bis 5 Grm. Guajak-tinctur (1 p.C. Harz enthaltend) fallen, so bläut sich beim Zufügen von Malzauszug das Gemisch ziemlich rasch und tief, obwohl nicht so tief wie bei Anwendung von Blutkörperchen, und in ganz ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen

mit beweglichem Sauerstoff beladenen Campher das Wachholderöl. Gemäss einer im vorigen J. veröffentlichten Arbeit lässt sich von dem mit dem vergesellschafteten Sauerstoff nur die Hälfte auf das Wasser überführen, um damit HO_2 zu bilden, was die Sache zeigt, dass die beiden Sauerstoffhälften in denselben Zuständen sich befinden. Zu der gleichen Sache führt nun auch das gleichgültige Verhalten des Oels zu dem in den Camphenen enthaltenen beweglichen Sauerstoff, welcher sich nicht auf das Wasser überträgt. Terpentinöl, welches 4 p.C. beweglichen Sauerstoff enthielt, wurde so lange mit SO_3 -haltigem Wasser geschüttelt, bis letzterem keine Spur von HO_2 mehr sich entdecken liess, welches Oel somit noch mit 2 p.C. beweglichen Sauerstoff beladen war, der meinen früheren Mittheilungen zufolge leicht auf die Basis der Eisenoxydsalze, der Salze der Säure u. s. w. wie auch unter dem Einflusse der Blutkörperchen sofort auf das gelöste Guajak sich überführt. Ein paar Tropfen dieses Oels mit einigen Grammen Wasser vermischt, bleiben beim Zutügen von Malzauszug gefärbt, während dagegen die Blutkörperchen eine tiefste Bläuung verursachen.

Aus den angegebenen Thatfachen geht hervor, dass nur derjenige Theil des in dem Terpentinöl enthaltenen beweglichen Sauerstoffs, welcher auf das Wasser übertragbar ist, von dem Malzauszug zu dem mit dem Guajak bestimmt wird, während dagegen die Blutkörperchen die Ueberführung der beiden Sauerstoffhälften auf das Harz zu bewirken vermögen, woher es hervorgeht, dass die mit O₂-haltigem Terpentinöl vermischte Flüssigkeit durch die Blutkörperchen tiefer als durch das Wasser gebläut wird. In der oben angeführten Arbeit geht hervor, dass unter dem Einflusse des Lichts auch der Sauerstoff aufnehmen, welcher auf andere oxydierbare Substanzen und mit Beihülfe der Blutkörperchen auch das Guajak sich übertragen lasse, wesshalb ich die Lösung dieses Harzes in Verbindung mit dem Wasser als höchst empfindliches Reagens auf Sauerstoff ansehe.

zu dem in den Camphenen etc. enthaltenen bewegl. Sauerstoff. 225

Oelen enthaltenen beweglichen Sauerstoff empfohlen habe. Zu gleicher Zeit ist angegeben worden, dass solche Oele ihren beweglichen Sauerstoff nicht an gesäuertes Wasser abtreten, wie lange man sie auch mit letzterem schütteln möge. Ich finde nun, dass die mit solchen O-haltigen Oelen vermischte Guajak-tinctur durch Malzauszug nicht im mindesten gebläut wird, während die Blutkörperchen in kurzer Zeit die tiefste Bläuung hervorrufen.

Aus voranstehenden Angaben lässt sich daher abnehmen, dass nur derjenige in organischen Materien vorhandene bewegliche Sauerstoff, welcher mit dem Wasser zu HO_2 sich verbindet, lässt, durch den Malzauszug auf das Guajakharz überführen ist, wobei ich noch bemerken will, dass die etwas concentrirten (in der Kälte bereiteten) wässrigen Auszüge aller Pflanzen, jetzt von mir untersuchten Pflanzensamen, namentlich der Cerealien, wie derjenige des Malzes sich verhalten, weniger wirksam als der letztere sind.

Wenn nun vorerst auch die in dieser Mittheilung behandelten Thatsachen noch vereinzelt dastehen, d. h. die nicht in ihren Zusammenhang mit anderweitigen, namentlich chemisch-physiologischen Erscheinungen uns noch manchen so scheinen sie mir doch schon deshalb von einer grossen Bedeutung zu sein, weil alles, was sich auf das Verhalten des Sauerstoffs zu organischen Materien bezieht, ein physiologisches Interesse haben muss. So viel ist jedenfalls gewiss, dass die thatsächlichen Ergebnisse, zu welchen die neueren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen geführt haben, völlig unerwartet gewesen sind. Die Thatsache allein schon, dass in der gleichen Materie, wie z. B. im Terpentinoöl, der Sauerstoff verschiedene Grade der Beweglichkeit und Thätigkeit zeigt, bezeugt deutlich, dass wir noch weit davon entfernt sind, die Vorgänge genau zu kennen, welche bei der Einwirkung dieses Elements auf organische Materien stattfinden und noch ein weites Feld der Forschung auf diesem Gebiete vor uns ausgebreitet liegt.

VI. Ueber das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Auf eine Anzahl von Thatsachen mich stützend, schon vor Jahren die Ansicht geltend zu machen, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher der chemischen Verbindung unfähig sei und der Oxydation jeder Materie Zustandsveränderung (Activirung) dieses Elementes gehen müsse. Dem Anscheine nach oxydirt derselbe viele unorganische und organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Falle name die Aldehyde sich befinden, welche bekanntlich in Berührung mit atmosphärischer Luft leicht zu Säuren sich oxydiren. Gerade diese merkwürdige Gruppe organischer Substanzen ist ganz besonders dazu geeignet, das ihrer Oxydation gehende Thätigwerden (Ozonisation) des gewöhnlichen Sauerstoffs experimentell nachzuweisen, unter welchen Umständen selbst wieder der Valerylwasserstoff es ist, an dem der besagte Vorgang am augenfälligsten beobachtet werden konnte. Mein Freund, Herr Städeler, hatte die Güte, mir die Valerylhyd in reinem Zustande zur Verfügung zu stellen und die Menge hiervon nicht gross war, so reichte sie mir vollkommen hin, die in nachstehendem beschriebenen Thatsachen auf das sicherste festzustellen.

Bekanntlich wirkt der gewöhnliche Sauerstoff (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht im geringsten auf die Lösung, das Guajak, Jodkalium, Thalliumoxydul, schwefelsaure Manganoxydul ein, während das Ozon die Lösung zerstört, das Harz bläut, aus dem Haloidsalze scheidet, das Thalliumoxydul in das braune Oxyd überführt, die Basis des Sulfats in Mangansuperoxyd überführt, die mit den genannten Substanzen behafteten und der Wirkung des Ozons ausgesetzten Papierstreifen gefärbt werden und daher als bequeme Reagentien für thätigen Sauerstoff dienen können.

Solche Streifen, in einem luft- oder sauerstoffgasgefüllten Fläschchen von etwa 25 C.C. aufgehängt, in welchem man einen oder zwei Tropfen des Valerylaldehyds

lassen, bleiben in völliger Dunkelheit so gut als unverändert, ganz anders aber, alles Uebrige sonst gleich, verhält sich die Sache im unmittelbaren Sonnenlichte. Ist dasselbe sehr kräftig, so fängt das feuchte guajak- und stärkehaltige Jodkaliumpapier sofort an sich zu bläuen, bald die tiefste Färbung annehmend, wird das ebenfalls feuchte und mässig stark gebläute Indigopapier in wenigen Minuten gebleicht und in kurzer Zeit auch das Thallium- und Manganpapier deutlichst gebräunt sein, wobei kaum nöthig ist, zu bemerken, dass mit diesen Ozonreactionen auch die Bildung von Baldriansäure Hand in Hand geht, wie dies die Röthung des feuchten Lakmuspapiers beurkundet.

Hat man das flüssige Aldehyd in der Dunkelheit auf längere Zeit mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, so lässt es doch die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister völlig ungefärbt, findet aber das Schütteln in unmittelbarem Sonnenlichte statt, so erlangt dasselbe rasch die Fähigkeit, die beiden genannten Reagentien augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, was beweist, dass das so behandelte Aldehyd thätigen und noch übertragbaren Sauerstoff enthält. Nach kurzem Stehen in der Dunkelheit bringt jedoch die Flüssigkeit diese oxydirenden Wirkungen nicht mehr hervor, zum Beweise, dass der besagte Sauerstoff eine festere Verbindung eingegangen, d. h. zur Bildung von Baldriansäure gedient hat, wie in der That nun auch das Aldehyd sauer reagirt.

Aus diesen Angaben erhellt, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Aldehyds und des Sonnenlichts der gewöhnliche Sauerstoff rasch in den thätigen Zustand versetzt wird, so dass derselbe nicht nur auf das Valeral, sondern auch noch auf andere ihm dargebotene Materien wie der ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Und da das unter Lichteinfluss mit gewöhnlichem Sauerstoff geschüttelte flüssige Aldehyd anfänglich noch die Wirkungen des Ozons auf das Guajak u. s. w. hervorbringt, so lässt sich hieraus abnehmen, dass der Sauerstoff nach seiner Activirung nicht sofort mit dem Valeral zu Baldriansäure sich verbindet, sondern anfänglich mit demselben nur locker sich vergesellschaftet, um jedoch bald,

auch bei Abwesenheit von Licht, in einen **festen** Zustand zu treten, d. h. mit dem Aldehyd **die Val** zu bilden.

Wiederholt habe ich die Ansicht **ausgesprochen** wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlussact eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Drama sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonnenen Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die Activirung dieses Elements statt, dann die lockere Vergesellschaftung des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schließlich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und den Aldehyd so zu sagen Knall und Fall miteinander zu den genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Aldehyden stellen wollen, dass die Kenntniss der angedeuteten Vorgänge zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen.

In einer schon vor Jahren von mir über das Bittermandelöl veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, dass der gewöhnliche Sauerstoff, bevor er dasselbe zu Benzoesäure oxydirt, unter dem Einflusse des Sonnenlichts in den thierischen Zustand trete, wie aus der Thatsache erhellt, dass das genannte Oel nur kurze Zeit mit besonnener Luft geschüttelt, Guajakinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen wie noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen mag, gleich denen, welche das Ozon verursacht. Und

haben meine in neuester Zeit mit dem Acetylwasserstoff angestellten Versuche zu Ergebnissen geführt, vollkommen übereinstimmend mit denjenigen, welche mit dem Valerylwasserstoff erhalten wurden. Die oben genannten Reagenspapiere in einem Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und Aldehyddampf aufgefangen, verändern sich in der Dunkelheit nicht, zeigen jedoch im unmittelbaren Sonnenlichte ziemlich rasch die unter den gleichen Umständen mit dem Valeral erhaltenen Reactionen: es wird das Indigopapier gebleicht, das guajak- oder jodkaliumstärkehaltige gebläut, das flüssige Acetylaldehyd durch kurzes Schütteln mit befeuchteter Luft die Eigenschaft, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister auf das tiefste zu bläuen, um dieselbe im Dunkeln nach kurzer Zeit wieder zu verlieren. Und wenn man gemäss die drei Aldehyde: der Acetyl-, der Benzoylwasserstoff unter der gleichzeitigen Einwirkung des Sonnenlichts den gewöhnlichen Sauerstoff in denselben Zustand versetzen, so ist kaum daran zu zweifeln, dass die übrigen Aldehyde in ähnlicher Weise sich verhalten werden.

Die Oxydation der Körper sicherlich der wichtigste chemischen Vorgänge ist und deshalb eine möglichst genaue Kenntniss der Umstände und Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, eine nicht geringe theoretische Bedeutung dürfte es belehrend sein, beim Vortrage der Chemie an öffentlichen Orten das typische Verhalten des Valerylaldehyds zum beleuchteten gewöhnlichen Sauerstoff durch einen eben so einfachen als lehrreichen Versuch den Zuhörern anschaulich zu machen. Zu diesem Behufe bringe man in eine halblitergrosse sauerstoff- oder lufthaltige Flasche etwa zehn Tropfen des genannten Aldehyds, hänge darin die oben genannten Reagenspapiere auf und lasse auf das Versuchsglas kräftiges Sonnenlicht fallen, unter welchen Umständen die oxydirenden Wirkungen des thätig gewordenen Sauerstoffs rasch und in augenfälligster Weise hervorgebracht werden. Der Vergleichung halber führe man dieselben Reagenspapiere in stark (durch Phosphor u. s. w.) ozonisirte Luft

ein, wodurch dieselben gerade so wie durch das besagte Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und dem Aldehyddampf verändert werden.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch noch andere organische Materien in ihrem Verhalten zum beleuchteten Sauerstoff den Aldehyden gleichen; und dass dies mit manchen ätherischen Oelen der Fall sei, haben meine früheren Versuche dargethan. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass Vorgänge, ähnlich den oben bezeichneten, auch bei der Verwesung organischer Materien, beim Bleichen vegetabilischer Pigmente u. s. w. stattfinden und bei derartigen Oxydationen das Licht eine wichtige Rolle spielt.

VII. Ueber das Verhalten einiger organischer Materien zum Ozon.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt und seither auch durch die Versuche anderer Chemiker bestätigt worden, dass die meisten organischen Materien durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und mancher derselben, wie z. B. die Gerbsäure, Pyrogallussäure, das Hämatoxylin, Anilin u. s. w. sogar vollständig verbrannt werden. Auch habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht und in der voranstehenden Mittheilung dargethan, dass manche organische Substanzen thätigen Sauerstoff als solchen enthalten können, welche Thatsache mich vermuthen liess, dass ein solches Verhalten eher Regel als Ausnahme sei, d. h. der aufgenommene thätige Sauerstoff, bevor er wirkliche Oxydationswirkungen auf eine organische Materie hervorbringt, mit derselben je nach ihrer Natur kürzere oder längere Zeit als solcher vergesellschaftet sein und in diesem Zustand auf andere oxydirbare Substanzen übergeführt werden könne. Da alle Pflanzensaamen albuminöse Materien enthalten, gleich dem Platin und den Blutkörperchen mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und die HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen, Materien also, die eigenthümliche Beziehungen zum Sauerstoffe zeigen, so bestimmte ich diesen Umstand, mit den wässrigen Auszügen einer

Anzahl von Pflanzensamen einige Versuche über das Verhalten derselben zum ozonisirten Sauerstoff anzustellen, deren Ergebnisse einiges Interesse darbieten und bei welchem Anlass ich bemerken will, dass die besagten Auszüge aus den verstampften Samen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden, wozu sich wieder am besten die Cerealien und vor allen die gekeimte Gerste (geschrotetes Malz) eignen.

Was den bei meinen Versuchen angewendeten thätigen Sauerstoff betrifft, so wurde mit Hülfe des Phosphor in bekannter Weise die atmosphärische Luft einer 6 Liter grossen Flasche so stark ozonisirt, dass ein in dieselbe eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau wurde oder ein mit Thalliumoxydullösung gesänkter Papierstreifen in wenigen Secunden sich deutlich bräunte, wobei es sich von selbst versteht, dass die so ozonisirte Luft gewaschen war, bevor man sie mit den wässerigen Samenauszügen in Berührung setzte.

20—30 Grm. etwas concentrirten Malzauszugs nur wenige Minuten lang mit der ozonisirten Luft zusammengeschüttelt liefern eine Flüssigkeit, welche für sich allein die Guajactinctur sofort augenfälligst bläut, in welcher Weise sich auch die Auszüge anderer Samen verhalten, was beweist, dass sie thätigen Sauerstoff enthalten. Da bei gewöhnlicher Temperatur diese Flüssigkeiten die Harzlösung selbst nach mehrstündigem Stehen noch deutlich, obgleich schwächer als anfänglich, bläuen, so erhellt auch hieraus wieder, dass der ozonisirte Sauerstoff als solcher eine merklich lange Zeit mit organischen Materien vergesellschaftet sein kann, eine Thatsache, die nach meinem Ermessen nicht ohne physiologische Bedeutung ist. Kaum bedarf es noch der ausdrücklichen Bemerkung, dass die besprochenen Auszüge ihr Vermögen, die Guajactinctur zu bläuen, allmählich von selbst verlieren, wie dies in der Regel mit allen im flüssigen Zustande befindlichen organischen Materien der Fall ist, welche ozonisirten Sauerstoff enthalten, und eben so versteht es sich von selbst, dass ozongierige Substanzen, wie z. B. die Gerbsäuren u. s. w. die gleiche Wirkung augenblicklich hervorbringen. Schliesslich erwähne ich noch, dass die wässerigen Lösungen des Ei-

weisses, Caseins und Leims beim Schütteln mit ozonisirter Luft ebenfalls thätigen Sauerstoff aufnehmen, welcher jedoch nur unter der Mitwirkung des gewöhnlichen Malzauszugs auf die Guajakinctur sich überführen lässt, wie aus der unter diesen Umständen eintretenden Bläuung dieser Harzlösung erhellt.

VII. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers.

Vor vielen Jahren schon ermittelte ich die Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers eine Materie zum Vorschein kommt, welche den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche der thätige Sauerstoff verursacht, weshalb ich glaubte hieraus schliessen zu dürfen, dass, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers Ozon auftrete. Später fand ich, dass die letztere der langsamen Verbrennung des Phosphors auch darin gleiche, dass dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nachstehende Angaben über die Ergebnisse einiger neueren Versuche werden meine früheren, den gleichen Gegenstand betreffenden Mittheilungen in etwas vervollständigen.

Lässt man einige Tropfen reinen Aethers in einen halblitergrossen Kolben fallen und führt man nach deren Verdampfung eine mässig stark erhitzte Spirale von etwas dickem Platindraht in das Gefäss ein, um dadurch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes anzufachen, so wird schon nach wenigen Secunden so viel einer ozonhaltigen Materie und von Wasserstoffsuperoxyd sich gebildet haben, dass beide mit Hülfe geeigneter Reagentien augenfälligst sich nachweisen lassen. Zu diesem Behufe hat man nach erfolgter Verbrennung des Aethers den Inhalt des Kolbens mit einigen Grammen Wasser zu schütteln und die erhaltene Flüssigkeit zu halbiren. Fügt man zu der einen Hälfte Jodkaliumkleister, so wird derselbe sofort auf das Tiefste gebläut, welche Reaction durch die ozonhaltige Materie und nicht durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd verursacht wird.

das bekanntlich in sehr verdünntem Zustande für sich allein diese Bläuung entweder gar nicht oder nur höchst langsam hervorbringt. Weiter unten werden noch einige andere That- sachen angeführt werden, welche nach meinem Dafürhalten das Vorhandensein ozonisirten Sauerstoffs ausser Zweifel stellen. Schüttelt man die andere Hälfte der Versuchsflüssig- keit mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3 -haltiger verdünnter Chromsäurelösung zusam- men, so erscheint der obenauf schwimmende Aether lasur- blau, was die Anwesenheit von HO_2 in der besagten Flüssig- keit auf das Zweifelloseste beurkundet.

Da nach meinen Erfahrungen das Cyanin ein äusserst empfindliches Reagens auf den freien und gebundenen ozoni- sirten Sauerstoff ist, durch welchen dieser merkwürdige Farbstoff bekanntlich rasch entbläut wird, während gegen denselben das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig sich verhält, so benutzte ich die alkoholische Lösung des Cyanins, um damit die Anwesenheit des Ozons in dem Wasser nachzu- weisen, von welchem ich das Erzeugniss der langsamen Ver- brennung des Aethers hatte reichlich aufnehmen lassen.

Bekanntlich entsteht bei dieser Verbrennung einige Ameisen- und Essigsäure, weshalb die Versuchsflüssigkeit das Lakmuspapier merklich stark röthet, und da nach mei- nen Versuchen alle freien Säuren die Cyaninlösung entbläuen, so neutralisirte ich die besagte Flüssigkeit mittelst Natron auf das Genaueste, ehe ihr Verhalten zum Farbstoff geprüft wurde. Trotz ihrer vollkommenen Neutralität besass sie doch immer noch das Vermögen, für sich allein eine merk- liche Menge von Cyaninlösung zu entbläuen und damit eine farblose Flüssigkeit zu bilden, welche durch ozongierige Sub- stanzen (AsO_3 , HS , Pyrogallussäure u. s. w.) wieder merklich stark sich bläuen liess und auch anderweitig ganz so sich verhielt, wie das durch Ozon entbläute Cyanin. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die voranstehenden An- gaben nur von der frisch bereiteten Versuchsflüssigkeit gelten; denn ist dieselbe nur wenige Stunden alt geworden, so ver- mag sie für sich allein weder die Cyaninlösung zu entfärben, noch den Jodkaliumkleister zu bläuen. Sie bringt jedoch

unter der Mitwirkung kleiner Mengen verdünnte vitriollösung beide Reactionen hervor, wie dieselbe Beihülfe der Blutkörperchen oder des Malzauszugs jactinctur bläut, Wirkungen, welche von dem in sauchsflüssigkeit noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd rühren. Aus den erwähnten Thatsachen scheint Gewissheit hervorzugehen, dass bei der langsamen Zersetzung des Aethers ausser Ameisen- und Essigsäure, und Wasserstoffsuperoxyd auch noch eine unbeständliche ozonhaltige Materie gebildet wurde. Noch will ich bemerken, dass die frische Versuchsflüssigkeit in der Siedhitze ihren Ozongehalt beinahe augenblicklich verliert, nicht anders als diejenigen an HO_2 , wie sich dies aus meinen früheren Versuchen über die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Ozons im Wasser stark verdünnten Superoxydes leicht begreifen lässt.

Ehe ich meine Vermuthung über die Ursache des erwähnten Verschwindens des Ozons äussere, dürfte ich an Orte sein, an meine früheren Mittheilungen zu erinnern, in welchen beim Zusammentreffen des ölbildenden Ozons mit ozonisirtem Sauerstoff eine ozonhaltige Materie entsteht, die denjenigen ganz ähnlich, welche bei der langsamen Zersetzung des Aethers zum Vorschein kommt. Lässt man zu einem stark ozonisirten Gas so viel ölbildendes Gas treten, dass in das Versuchsgefäss eingeführter Streifen feuchtes kaliumstärkepapier nicht mehr sofort gebläut wird, sondern der so charakteristische Ozongeruch nicht mehr wahrnehmbar ist, und an dessen Stelle ein widrig stechender Geruch tritt, welcher ähnlich demjenigen, welcher bei der langsamen Zersetzung des Aethers auftritt. Gleichzeitig erfüllt sich das Gefäss mit einem bläulich weissen Qualm, welcher von zugegebenem Wasser ziemlich rasch aufgenommen wird. Fasse ich in meinen Versuchen das ozonhaltige Gefäss 25 Liter und den besagten Qualm von 50 Grm. Wasser auf, so erhielt ich eine Flüssigkeit erhalten, welche anfänglich wenigstens sauer reagirte, einen beissenden Geruch hatte, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläute und was ich ganz besonders hervorheben will, eine verhältnissmässig grosse Menge von Cyaninlösung e

damit eine Flüssigkeit bildend, welche durch ozongierige Materien wieder gebläut wurde und auch in jeder andern Beziehung ganz so sich verhielt, wie die durch freies Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. entfärbte Cyaninlösung. Und ich füge noch bei, dass die in Rede stehende Flüssigkeit dem ozonhaltigen Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers auch noch darin gleicht, dass sie ihre oxydirende Wirksamkeit bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und in der Siedhitze beinahe augenblicklich verliert.

Wenn es nun die angeführten Thatsachen wahrscheinlich machen, dass beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem Elayl dieselbe Materie entsteht, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers erzeugt wird, so fragt es sich, mit welcher Substanz darin der thätige Sauerstoff vergesellschaftet sei. Für die Beantwortung dieser Frage scheint die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache einen Anhaltspunkt zu gewähren, dass sowohl das Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen, als auch dasjenige, welches die aus Aethylen und Ozon gebildete Materie enthält, im frisch bereiteten Zustande mit Jodkalium Aethylenjodür ($C_4H_4J_2$) unter Ausscheidung von einigem Jod erzeugt, welche Thatsache der Vermuthung Raum giebt, dass die beiden fraglichen ozonhaltigen Materien aus ölbildendem Gas und ozonisirtem Sauerstoff zusammengesetzt seien. Die Annahme von Verbindungen, in welchen leicht oxydirbare Materien mit thätigem Sauerstoff als solchem (auf einige Zeit wenigstens) vergesellschaftet sind, kann nicht mehr auffallen, seit wir eine Anzahl derartiger Verbindungen kennen, wie z. B. diejenigen des Guajaks, des Cyanins, mehrere Aldehyde und viele in verschiedenen Pflanzen (z. B. in den Blättern u. s. w. von *Leontodon taraxacum*, *Lactuca* etc.) enthaltenen Materien mit solchem Sauerstoff. Ebenso ist von den Camphenen, vielen anderen ätherischen und fetten Oelen bekannt, dass sie mit Sauerstoff verbunden sein können, welcher in einem noch übertragbaren Zustande sich befindet.

Da man den Aether seinen Elementen nach auch als $C_4H_4 + HO$ betrachten könnte, so lässt es sich wohl denken,

dass unter dem Einflusse der Wärme der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt würde, zum Theil auf C_2H_4 sich zu Aethylenozonid zu bilden, zum Theil auf Hydrogenstoffsuperoxyd zu erzeugen, wie ja auch bei der Oxydation des Phosphors, vieler Metalle und anderer Materien der vorhandene gewöhnliche Sauerstoff erregt wird und zwischen diesen oxydirbaren Stoffen dem Wasser sich theilt.

So weit meine bisherigen Erfahrungen gehen, ist kein organisches Ozonid, welches im gelösten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit unverändert bleibt. Das ozonisirte Guajak und Cyanin z. B. fangen nach ihrer Bildung an, sich chemisch zu verändern, alles Uebrige sonst gleich, im Lichte rascher als in der Dunkelheit, wobei der ursprünglich in der Verbindung thätige Sauerstoff verschwindet. Schon längere Zeit, dass die durch oxydirende Agentien gebläute Cyaninlösung von selbst sich entfärbt, nach meinen Beobachtungen noch schneller im Sonnenlicht als in der Dunkelheit. Die helle Färbung und Entfärbung der gleich gebläuten Lösung verliert dieselbe die Fähigkeit, durch thätigen Sauerstoff zu bläuen zu lassen, was beweist, dass dadurch der Bestand des Harzes verändert wird, indem der Sauerstoff anfänglich nur locker vergesellschaftete Sauerstoffverbindungen eingeht, d. h. wirkliche Oxydationen hervorbringt. In ähnlicher Weise verhält sich die Ozon entbläute Cyaninlösung, aus welcher der Farbstoff durch ozongierige Substanzen noch unvollständig abtrennen lässt, die aber bald diese Eigenschaft verlieren. So im Sonnenlicht ebenfalls rascher als in der Dunkelheit. So umgeändert lässt sich durch kein Mittel mehr aus der Lösung abscheiden, wie dieselbe auch keine weitere Wirkung mehr hervorzubringen vermag, zumal wenn beides, Farbstoff und übertragbarer Sauerstoff, vorhanden sind. Hieraus erhellt somit, dass das ozonisirte Guajak und Cyanin sehr unbeständige Verbindungen sind, mittelbar nach ihrer Bildung, je nach Temperaturstärke rascher oder langsamer, in andererartiger

umsetzen. Was nun die wässrige Lösung der bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem ölbildenden Gas betrifft, so zeigt sie eine Veränderlichkeit, völlig ähnlich dem gelösten ozonisirten Guajak oder Cyanin. Es ist bereits angegeben, dass die wässrige Lösung des Erzeugnisses der Einwirkung des Ozons auf C_4H_4 anfänglich keine Spur von Säure enthält; lässt man aber diese von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit sich selbst über, so zeigt sie bald eine saure Reaction, die ihr Maximum erreicht hat, sobald sie keinen thätigen Sauerstoff mehr enthält, d. h. aufhört, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Was die Natur dieser Säure betrifft, so ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie Ameisensäure sei. Wurde eine grössere Menge der besagten schwach sauer gewordenen Flüssigkeit erst mit Natron neutralisirt und dann bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so schied letzterer beim Erwärmen mit einiger Silberlösung metallisches Silber aus, wie auch der gleiche Rückstand, mit einiger Schwefelsäure zusammengebracht und erwärmt, eine saure Materie entband, welche die so charakteristischen Eigenschaften der Ameisensäure zeigte. Liess ich das sauer reagirende und durch Natron neutralisirte Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen hatte und den Jodkaliumkleister für sich allein noch tief zu bläuen vermochte, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft so lange sich selbst über, bis es die letzterwähnte Reaction nicht mehr hervorbringen konnte, so vermochte es wieder das Lakmuspapier deutlich zu röthen, zum Beweise, dass sich unter diesen Umständen eine Säure gebildet. Da schon bei der langsamen Verbrennung des Aethers einige Ameisen- und Essigsäure sich erzeugt, so lässt sich in dem vorliegenden Falle nicht so leicht wie in dem vorigen entscheiden, welcher von beiden Säuren das Wiedersauerwerden der in Rede stehenden Flüssigkeit zuzuschreiben sei. Da sich aber kaum daran zweifeln lässt, das im erstern Falle das Auftreten von Ameisensäure eine Folge der freiwilligen Umsetzung des Aethylenozonids sei und nach obigen Angaben

es so gut als gewiss ist, dass dieses Ozonid aus der langsamen Verbrennung des Aethers entstehe, so wird höchst wahrscheinlich, dass auch die im zweiten Theile bildende Säure Ameisensäure sei. So lange wir diesen Nuss nicht kennen, nach welchem der ozonisirte Schwefel dem ölbildenden Gas zusammentritt, welches aus mehreren Gründen, namentlich der so grossen Veränderlichkeit der Verbindung halber, nicht leicht zu ermitteln sein kann, werden wir auch nicht einmal vermuthungsweise aus dieser Materie ausser der Ameisensäure aus der Umwandlung des in Wasser gelösten Aethylenozonids hervorgehen können.

In Betracht der Verwickeltheit der chemischen Vorgänge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinden, und der so verschiedenartigen dabei zum Vorkommen kommenden Verbindungen, von welchen die eine oder die andere Maassen unter den Händen sich verändert, scheinen mir keine genügende Erklärung dieses Vorgangs mit allen Umständen eine der schwierigsten Aufgaben zu sein, welche die Chemie noch zu lösen hat. Um zu diesen Zielen zu gelangen, verdient daher jede Thatfache, die sich möglicher Weise auf diesen Gegenstand sich beziehen lässt, die Beachtung des Chemikers, weshalb ich schliesslich auf eine Materie aufmerksam machen will, welche sowohl bei der langsamen Verbrennung des Aethers als auch bei dem Zusammentreffen des Ozons mit dem Aethylen zum Vorkommen kommt, und über deren chemische Natur wir bis jetzt nichts Sicheres zu sagen wissen. Es ist diejenige Materie, welche so äusserst unangenehm stechend riecht und die Augen treffend, dieselben zum Thränenerguss reizt. Man hat bekanntlich diesen Geruch einer eigenthümlichen Säure, der sogenannten Lampensäure, zugeschrieben, aber Alles, was darüber Daniell und andere angegeben haben, ist ungenügend. Zwar weiss auch ich nicht zu sagen, was die frische Materie sei, doch dürften die nachstehenden Angaben von Interesse beachtenswerth sein.

Wasser, reichlichst mit den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers beladen und so lange sich überlassen, bis es für sich allein den Jodkaliumkleist

mehr zu bläuen vermochte, wurde mit kohlen-
 saurem Natron neutralisirt und bis zur Trock-
 niss abgedampft. Während der ganzen
 Dauer dieser Operation zeigten die weg-
 gehenden Wasserdämpfe den stechenden
 Geruch; erhitzte man aber den salzigen
 Rückstand nur kurze Zeit nahe bis zu
 seinem Zersetzungspunkt, so liess sich
 von dem besagten Geruche nichts mehr
 bemerken, auch dann nicht, wenn man
 die wässrige Lösung des besagten Rück-
 standes bis zum Sieden erhitzte. Das
 so beschaffene Salz mit verdünnter
 Schwefelsäure übergossen, liess eine
 Flüssigkeit überdestilliren, welche den
 Geruch der Ameisensäure wie auch die
 reducirenden Eigenschaften derselben
 zeigte. Bei der Destillation der gleichen
 neutralisirten Flüssigkeit geht Wasser
 über, welches nicht sauer reagirt, aber
 den erwähnten beissenden Geruch und
 Geschmack zeigt, wie auch die Eigenschaft
 besitzt, die wässrige Jodstärke zu ent-
 bläuen *) und damit erhitzte Silberlösung
 zu bräunen.

Alle die angeführten Thatsachen lassen
 daher schliessen, dass die bei der lang-
 samen Verbrennung des Aethers u. s. w.
 erzeugte stechend riechende Materie eine
 oxydirbare Substanz sei, welche möglicher
 Weise ein Umsetzungserzeugniss des
 Aethylenozonids sein könnte. Da bei der
 langsamen Verbrennung des Aethers
 verhältnissmässig nur äusserst kleine
 Mengen der riechenden Materie gebildet
 werden, so wären natürlich grössere
 Quantitäten der Erzeugnisse der besagten
 Verbrennung erforderlich, um die fragliche
 Substanz daraus in einer zur chemischen
 Analyse hinreichenden Menge darzustellen.
 Wie ich glaube, würde es der Mühe eines
 Chemikers werth sein, die Erzeugnisse der
 langsamen Verbrennung des Aethers zum
 Gegenstand einer umfassenden Arbeit zu
 machen.

*) Hiermit hängt ohne Zweifel die Thatsache
 zusammen, dass das mit den Erzeugnissen der
 langsamen Verbrennung des Aethers be-
 ladene und längere Zeit sich selbst über-
 lassene Wasser, welches immer noch
 einiges Wasserstoffsuperoxyd enthält,
 unter der Mitwirkung verdünnter
 Eisenvitriollösung anfänglich zwar tief
 gebläut wird, aber rasch wieder von
 selbst sich entfärbt. Es wird diese
 Entbläuerung durch die in dem besagten
 Wasser enthaltene riechende und jod-
 bindende Materie bewerkstelligt.

IX. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure.

Da einer frühern Angabe gemäss der ozonstoffs mit dem ölbildenden Gas Ameisensäure vermag, und bekanntlich unter der Mitwirkung Eisenoxydulsalze die Hälfte des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs eine ozonartige Wirkung ausüben, so musste ich es für möglich halten, dass mit diesen genannten Salze aus HO_2 und C_4H_4 ebenfalls Ameisensäure gebildet werden könnte. Zunächst überzeugte mich, dass die beiden letzteren Substanzen vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten, indem dem Wasserstoffsuperoxyd deshalb keine Spur von Ameisensäure nachweisen liess, wie lange es auch geschüttelt werden mochte. Anders verhält sich das bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes. Giesst man in eine mit C_4H_4 gefüllte Flasche erst HO_2 , dann eine verdünnte vitriollösung, und schüttelt man sofort den Inhalt lebhaft zusammen, so trübt sich die Flüssigkeit durch die Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes, welches vollständig auf Kosten eines Theils des vorhin vorhandenen erzeugt wird. Man untersucht nun nach kurzer Zeit, ob die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister durch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung entfärbt. In diesem Falle noch unzersetztes Superoxyd vorhanden wird deshalb zu der Versuchsflüssigkeit und man fügt abermals eine kleine Menge der erwähnten vitriollösung gefügt, und hat man sich in der vorhin angegebenen Weise überzeugt, dass kein HO_2 mehr vorhanden ist, lässt man aus der Flüssigkeit Eisenoxyd und Oxydul durch Ammoniumsulfat gefällt, dieselbe filtrirt, bis auf einen sehr kleinen Raum abgedampft und, mit einiger Vorsicht, der Destillation unterworfen. Die Destillatflüssigkeit reagirt deutlichst sauer und nimmt beim Erhitzen Oxyd auf, aus welcher beim Erhitzen das Wasser scheidet. Diese Thatfachen scheinen zu dem Schluss zu berechtigen, dass bei der gleichzeitigen E

Wasserstoffsuperoxyds und eines Eisenoxydulsalzes auf das Aethylen Ameisensäure gebildet werde. Die Menge der unter diesen Umständen gebildeten Säure ist im Verhältniss zu dem dabei verbrauchten HO_2 , allerdings eine sehr kleine, wie dies aber deshalb nicht anders sein kann, weil der Luftigkeit von C_4H_4 halber gleichzeitig davon verhältnissmässig nur sehr wenig in Berührung mit dem flüssigen HO_2 und Eisensalze kommen kann und letzteres die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Superoxyde gierigst aufnimmt, weshalb bei weitem der grösste Theil des verwendeten HO_2 zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird.

X. Einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd.

In einer meiner früheren Arbeiten über dieses Superoxyd ist bemerkt, dass dasselbe, stark mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen bei der Siedhitze sich concentriren lasse, welches Verhalten es möglich macht, dasselbe in Wasser von so kleinem HO_2 -Gehalt, dass er kaum noch durch die empfindlichsten Reagentien sich erkennen lässt, auch mittelst der minder empfindlichen nachzuweisen.

Bekanntlich findet die Bildung von HO_2 bei der langsamen Oxydation vieler Substanzen, namentlich der oxydirbaren Metalle, z. B. des Zinks, statt. Schüttelt man amalgmirte Spähne dieses Metalls nur wenige Augenblicke mit atmosphärischer Luft und Wasser zusammen, so enthält letzteres wohl schon HO_2 , um unter Beihülfe einer Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister oder unter der Mitwirkung wässerigen Malzauszugs die Guajaktinctur deutlichst zu bläuen, ohne jedoch mit Chromsäure und Aether die bekannte HO_2 -Reaction hervorbringen zu können. Wird aber solches Wasser auf einen kleinen Bruchtheil seines ursprünglichen Volumens abgedampft, so vermag es, mit einiger Chromsäurelösung und Aether zusammengeschüttelt, den letzteren augenfälligst zu bläuen und, etwas angesäuert mit einer Permanganatlösung, Bleisuperoxyd u. s. w., eine merklich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas zu veranlassen. Da die Säuren das Wasserstoffsuperoxyd etwas beständiger machen, so er-

hält man unter sonst gleichen Umständen ein Wasser, wenn man letzteres vor dem Abdestilliren mit SO_3 ansäuert.

Wasser, welches mit langsam verbrennender Phosphor einige Zeit in Berührung gestanden, enthielt ausser PO_3 , PO_5 und Spuren von NO_5 auch noch von HO_2 , natürlich von letzterem um so mehr, je länger die Berührung mit dem Phosphor gedauert hat. 2 Theile Wassers, welches mit Chromsäure und Aether eine HO_2 -Reaction hervorbrachte, bis auf 50 Grm. eingedampft, färbte mit CrO_3 den Aether schön lasurblau und verursachte mit Kalipermangan die Entfärbung derselben eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas.

Diese Thatfachen liefern einen weiteren Beweis, dass HO_2 keineswegs eine so leicht zersetzbare Verbindung ist, wie dieselbe gewöhnlich dargestellt wird, und dass aus dem letzterwähnten Versuche, dass verdünnte, grosse Mengen phosphoriger Säuren mit wenig Aether lang bis zum Siedepunkt des Wasser erhitzt werden können, ohne dass die sonst doch so leicht oxydirbare Aetherhandene Superoxyd zu reduciren vermöchte, dass dasselbe beweist, dass HO_2 kein so allgemeines oxydirendes Agens ist, als man es irriger Weise in den chemischen Lehrbüchern zu schildern pflegt.

XXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Guano

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Juli 1845.)

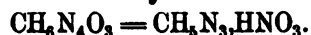
Vor einiger Zeit habe ich über die Bildung des Guano aus dem Aethylorthocarbonat und zumal aus dem Aethylcarbonat Mittheilungen gemacht*). Ich hatte damals

*) Dies. Journ. 98, 86.

grössere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, dass man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der grösste Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Grm. des reinen Salzes zu erhalten, welche mir erlaubt hat, eine grössere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schönkrystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base charakteristisch sind.

Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche *salpetersaure Guanidin* angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsauerm Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden grossblättrige Krystalle erhalten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel



Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von *Guanidin mit salpetersauerm Silber*, in ihrer Zusammensetzung



dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders charakteristisch noch ist das *Golddoppelsalz des Guanidins*, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als 1 Cm. langen Nadeln ausschiesst, wenn man mässig con-

centrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Guanidin mit Goldchlorid vermischt. Ich habe dieses Salz, welches



enthält, häufig dargestellt, wenn es sich darum handelt, selbst kleine Mengen von Guanidin in einer Flüssigkeit zu erkennen. Indessen verdient bemerkt zu werden, dass auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe verwandte Basen durch schönkrystallisirte Golddoppelsalze dargestellt werden können. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls schönkrystallisirende Goldverbindung, welche indessen weniger leicht löslich ist, als das entsprechende Guanidinsalz.

Betrachtungen *), auf die ich hier nicht mehr eingehen kann, kommen brauche, hatten mich schon früher zu der Vermuthung geführt, dass die durch die Einwirkung beziehungsweise von Chloreycyan und des Kohlenstofftetrachlorids auf Guanidin entstehenden Basen Melanilin und Carbotriphenylamin als triphenylirte Guanidine aufzufassen seien.

Guanidin $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{N}_3 \end{smallmatrix}$

Melanilin $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \text{N}_3$

Carbotriphenyltriamin $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{smallmatrix} \text{N}_3$

Im Besitze einer grösseren Menge von Guanidin habe ich für obige Auffassung eine directe Bethätigung gefunden. Die Phenylirung dieser Base suchen wir zu untersuchen. Eine Einführung der Phenylgruppe in das Guanidinmolekül ist in der Verwandlung des Anilinroths in Anilinblau zu beobachten. Schon früher hatte ich gezeigt, dass das von dem französischen Chemiker Girard und de Laire entdeckte Anilinblau nicht als triphenylirtes Rosanilin, sondern als diphenylirtes Rosanilin ist, als triphenylirtes Rosanilin; eine ganz analoge triphenylirte Verbindung hatte ich bei der Einwirkung von Phosphor auf Rosanilin erhalten; endlich habe ich durch meine jüngst veröffentlichten Versuche festgestellt, dass die aus Anilinblau entstehenden violetten Farbstoffe das triphenylirte und das diphenylirte Rosanilin darstellen. Herr Hofmann hat andererseits darauf hingewiesen, dass diese Ph

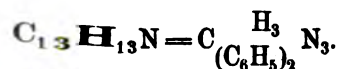
*) Vergl. loc. cit.

methode keineswegs ausschliesslich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff durch einfache Behandlung mit Anilin ohne Schwierigkeit in diphenilirten Harnstoff verwandeln lässt.

Der Gedanke lag daher nahe, das Anilin auf das Guanidin einwirken zu lassen.

Trocknes chlorwasserstoffsäures Guanidin löst sich mit Leichtigkeit schon beim gelindesten Erwärmen in Anilin auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Lässt man, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, welcher Wasser sig. chlorwasserstoffsäures Anilin entzieht. Wird der Rückstand chlo. iedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten in. chtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren noch Alkalien löslichen Körpers aus.

Die Analyse dieser Verbindung führte genau zu der Formel:



Dies ist aber die Zusammensetzung des Melanilins, von welchem sich der neue Körper in seinem ganzen Verhalten auf das bestimmteste unterscheidet.

Es findet also hier eine unerwartete Isomerie statt.

Bei der Einwirkung des Toluidins auf das salzsaure Guanidin zeigen sich vollkommen ähnliche Erscheinungen. Auch hier tritt unter Ammoniakentwicklung ein schönkrystallisirter weisser, völlig indifferenten Stoff auf, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich mit derjenigen des Metoluidins identisch ist, während die Eigenschaften beider Körper vollkommen von einander abweichen.

Ich begnüge mich, diese Isomerien angedeutet zu haben, unterlasse aber, da ich die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu verfolgen gedenke, schon jetzt irgend welche Betrachtungen über die Natur dieser Isomerie anzustellen.

Angesichts der beschriebenen Ergebnisse mussten für einen Augenblick Zweifel über die Identität der durch die Einwirkung des Anilins auf den Harnstoff entstehenden diphe-

nylirten Verbindung mit dem in anderen Reactionen bildenden Diphenylharnstoffe in mir aufsteigen. Versuche haben indessen dargethan, dass die auf verschiedenen Wegen gewonnenen diphenilirten Harnstoffe kommen identisch sind.

XXX.

Neues Verfahren bei Mineralanalysen.

Das bisher übliche Aufschliessen der Mineralien durch Fluor in Gestalt von saurem Fluorkalium oder Fluorwasserstoffsäure hat F. W. Clarke (Sillim. Journ. 45, No. 1) ein wenig modificirt und findet diese Abänderung sehr werthvoll.

Er schmilzt das fragliche Mineral, welches mit 3 Th. Fluornatrium gemischt ist, mit darauf gelegtem Kalibisulfat in einem gut bedeckten Platintiegel. Die Reaction starker Aufschäumen hervorruft. In manchen Fällen ist ein nachmaliges erneutes Bedecken mit Schwefelsäure erforderlich, wenn man durch die Salzsäure eine völlige Lösung erzielen will, und in vereinzelten Fällen ist auch dadurch keine Gänze herbeizuführen.

Bei solcher Behandlung beobachtete der Vf.

Zinnstein gab eine weisse Masse, fast ganz in Wasser löslich, und das Ungelöste ging durch Salzsäure nachherigen Zusatz von Wasser in Lösung, wiewohl beim Kochen die Zinnsäure ausfiel, nachdem zuvor nachgelöst und das Eisenoxyd durch Schwefelwasserstofftrihypersulfid reducirt war. Etwaige Wolframsäure und Tantal säure fallen mit der Zinnsäure.

Wolfram giebt eine blassgelbe, theilweise in Wasser lösliche und nicht ganz in Salzsäure lösliche Masse.

Rutil giebt eine gelblich weisse krystallinische Masse, die sich in kaltem Wasser völlig löst und gekocht zu Boden fallen lässt.

Niobit schliesst sich sehr leicht auf, muss aber mit Salzsäure behandelt werden wegen der basischen Eisensulfate und doch bleibt etwas Niobsäure ungelöst. Beim Kochen löst die Niobsäure aus.

Imenit verhält sich wie Rutil, muss aber durch Salzsäure in Lösung gebracht werden, wenn nicht mit Schwefelsäure geschmolzen war.

Chrom Eisenstein zersetzt sich sehr schnell und die Schmelze löst sich ganz in Salzsäure. Ebenso *Smaragd*.

Eisenglanz, *Limonit* und *Magneteisenstein* verhalten sich ebenso.

Zirkon verhält sich wie Rutil. *Cyanit* löst sich nach weiterer Schmelzung mit Schwefelsäure in kaltem Wasser.

Orthit giebt eine theilweis in Wasser lösliche Masse, die Salzsäure ganz bis auf den Gyps in Lösung bringt.

Quarzsand hinterliess nur eine Kleinigkeit Unlösliches.

Da, wo die Anwesenheit der Thonerde gleichgültig ist, kann man bei obigem Verfahren auch Kryolith statt des Fluornatriums anwenden. Grössere Mengen Fluornatriums bereitet man aus Kryolith, indem derselbe fein gepulvert mit Natronlauge gekocht wird. Es scheidet sich dabei das schwerlösliche Fluornatrium als eine gallertartige Masse aus, die durch Wasser so lange gewaschen wird, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirt (??) und schliesslich durch Lösen in kochendem Wasser und Abdampfen gereinigt wird. [Die letztere Operation scheint für den Zweck, wozu das Salz dient, kaum nöthig. D. Red.]

Die Vorzüge, welche der Vf. seiner abgeänderten Methode beilegt, sind diese:

- 1) Schnelligkeit. In 3—20 Minuten ausführbar.
- 2) Anwendbarkeit des gewöhnlichen kleinen Gasbrenners mit Ausnahme beim Zinnstein, wo Gebläsefeuer nöthig ist.
- 3) Zeitersparniss für die Vorbereitung, insofern kein feines Pulvern des Minerals nöthig ist.
- 4) Vollständige Aufschliessung und Entfernung der Kieselsäure und da, wo Titrirung mit Chamäleon Platz greifen soll, Anwesenheit von blossen Sulfaten.

Besonders gut eignet sich das Verfa
Analysen des Chromeisensteins, der **Ei**
u. dgl., in denen Eisen volumetrisch bestin

XXXL

Mineralanalysen.

F. A. Genth theilt eine Anzahl Ana
bekannte theils neue N.-Amer. Mineralien m
nachstehenden Auszug entnehmen (Sill. Am
No. 135, p. 305).

Whitneyit von la Lagoon (Sonora), ga
des Originalspecimens (Michigan) hatte
setzung

Kupfer . . .	88,54
Silber . . .	Spur
Arsen . . .	11,46

Tellurminerale haben sich neuerdings in
Staaten in grosser Mannigfaltigkeit gefunden
älter bekannten mit Ausnahme des Sylvanits
überdies einige neue, vom Vf. zuerst untersu
älter bekannten sind

Petzit und *Hessit* (Tellursilber) in Californ
und zwar auf der Stanislausgrube (Grfsch. Cal
der Golden Rule-Grube (Grfsch. Tuolumne)
unkrystallinisch, muschlig im Bruch, dunk
eisenschwarz, metallglänzend, zuweilen pfa
angelaufen, spröde, weich. Härte = 2,5.
Küstel = 9—9,4. Strich eisenschwarz. M
ein wenig Quarz ergab sich die Zusammenset

	Stanislausgrube		Küstel	Golden
Gold . .	25,55	25,70	24,80	25,60
Silber . .	41,93	42,36	40,60	41,80
Tellur . .	32,52	31,49 (Verlust)	—	32,60
		(Verlust)		direct

Diese Zusammensetzung entspricht nahezu
und unterscheidet sich von dem Tellursilber

rch grösseren Goldgehalt. Da aber das Gold als Vertreter
s Silbers anzusehen ist, so behält der Vf. für dieses Mineral
n Namen Petzit bei, wie für alle diejenigen Varietäten
llursilber, in denen grössere Mengen Silbers durch Gold
rtreten sind.

In der Stanislausgrube findet sich übrigens auch die
idere Varietät Tellursilber, welche kein oder nur wenig
old enthält.

Der *Hessit*, welcher sich durch dunklere Farbe auszeich-
et, war so fein durch das Muttergestein zersprengt, dass er
ie ganz rein erhalten werden konnte. Fast stets enthielt
r andere Telluride und freies Gold beigemengt.

Der *Allait* (Tellurblei) findet sich ebenfalls in der Stanis-
ausgrube und auch in der von Golden Rule. Er unterscheidet
sich durch seine zinnweisse Farbe mit grünlich gelbem Stich,
st cubisch spaltbar, sehr metallisch glänzend und läuft bronzegelb an. Härte unter 3. Strich grau.

Die Analyse eines fast reinen Stücks ergab

Blei	60,71
Silber	1,17
Gold	0,26
Tellur	37,31

Diese Zusammensetzung verräth, dass noch 2,2 p.C.
Hessit beigemengt sind und in der That geben andere Proben
Beimengungen von Hessit zu erkennen, die sich bis auf
70,85 p.C. des letzteren beliefen. Es ist fraglich, ob ein
Silbertellurid oder ein Tellurid von Blei und Silber existirt,
welches die weisse Farbe und Spaltbarkeit des Allaits besitzt.

Auch regulinisches Tellur scheint den genannten Tellu-
riden beigemengt zu sein, wie sich aus der Analyse einer
Probe herausstellte.

Melonit. Dieses neue Mineral kommt gewöhnlich un-
deutlich körnig und blättrig, bisweilen in sechseitigen (hexa-
gonalen?) Platten vor. Farbe röthlich weiss, Glanz metallisch,
Strich dunkelgrau, leicht braun anlaufend. Im Kolben giebt
es ein schmelzbares farbloses Sublimat, auf Kohle brennt es
mit blauer Flamme und hinterlässt ausser etwas weissem
Beschlag einen graugrünen Rückstand, der mit Soda reducirt

graues magnetisches Pulver von Nickel giebt. Säure löst es sich grün und giebt verdampft krystallinisches Pulver (tellurige Säure), Alles alles blau.

Dieses sehr seltene Mineral war nach Abzug und Gold ein Gemenge, bestehend aus:

Silber	4,08
Blei	0,72
Nickel	20,98
Tellur	73,43

$$4,08 \text{ Ag} + 2,42 \text{ Te} = 6,50 \text{ reiner}$$

$$0,72 \text{ Pb} + 0,45 \text{ Te} = 1,17 \text{ Altait}$$

$$20,98 \text{ Ni} + 68,27 \text{ Te} = 89,25 \text{ Melon}$$

$$2,29 \text{ freies}$$

Die Verbindung von Nickel mit Tellur Formel Ni_2Te_3 . Es ist eine Spur Kobalt darin auch ein Gemenge von NiTe mit mehr freiem Nickel, dafür spricht aber nicht die gleichmässige Farbe des Minerals, die es bis auf die wenigen schwarzen Hessits zeigte.

Calaverit, AuTe_4 , ebenfalls ein neues Mineral. Es ist einmal zusammen mit Petzit in einer Probe von der Calaverasgrube beobachtet. Es ist derb, bronzegelblich und metallglänzend. Strich gelbgrau. Härte 2,5, uneben halbmuschlig.

Auf Kohle brennt es mit blaugrüner Flamme. In Kugeln sehr hellgelben Goldes. Das anscheinend reine Mineral ergab die Zusammensetzung:

Gold	40,70	40,92
Silber	3,52	3,08
Tellur	55,89	56,00

Ein Theil des Silbers ist wahrscheinlich vorhanden, ein anderer vertritt das Gold in der Formel AuTe_4 .

Unter dem Namen Sylvanit begreift man jetzt zwei verschiedene Mineralien, nämlich das Schwarze Weisstellur (Gelberz). Die Analysen des Schwarzen

rem Silbergehalt sehr constant, die des Weisstellurs sehr schwankend. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese Mineralien Gemenge von gediegenem Antimon, Altait und essit mit einem bestimmten Goldtellurid seien, welches aus AuTe_4 besteht. Das Gelberz insonderheit scheint nur unreiner Calaverit zu sein. — Die Analysen des Schrifterzes, woraus man die Formel $\text{AgTe}_3 + \text{AuTe}_3$ abgeleitet hat, stimmt besser mit der Formel $\text{AgTe}_4 + \text{AuTe}_4$, wenn man die Relation des $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 0,84$ der Rechnung zu Grunde legt.

Die weisse Farbe des Weisstellurs im Verein mit dem hohen Tellurgehalt zeigt, dass es intermediäre Varietäten giebt, in denen mehr oder weniger AgTe_4 für das Gold eingetreten ist.

Sylvanit verhält sich zu Calaverit wie Petzit zu Hessit.

Montanit. Dieses neue Mineral findet sich als Oxydationsproduct des Tetradymits von der Goldlocalität Highland Montana Territ.), woher der Vf. den Namen entlehnt hat. Es ist auch dem Tetradymit von Grfsch. Davidson, N.-C., anhängend, und macht wahrscheinlich das sogenannte gelbe Wismuthoxyd Jackson's von der Grube Whitehall, Va., aus.

Meist erdige Incrustationen bildend, hat es doch bisweilen blättrige Structur, ist also pseudomorph nach Tetradymit. Farbe gelb, grünlich und röthlich weiss. Wachsglänzend. Härte etwa 3. Spröde.

Mit starker Salzsäure giebt es Chlor, in schwacher löst es sich leicht. Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Tellur gefällt, sondern Blei, Wismuth und Kupfer. Im Filtrat kann durch Ammoniak, Schwefelammon und nachherigen Zusatz von Salzsäure alles Tellur als TeS_3 gefällt werden.

Die Analyse ergab

	von Montana	von Grfsch. Davidson, N.-C.	
Eisenoxyd	0,56	1,26	0,32
Bleioxyd	0,39	—	—
Wismuthoxyd . . .	66,78	63,78	71,90
Tellursäure	26,83	25,45	23,90
Kupferoxyd	—	1,04	1,08
Wasser	5,94	3,47	2,80

Es ist demnach tellursaures Wismuthoxyd und enthält entweder $1 \text{ HO} = 2,71 \text{ p.C.}$ oder

Tetradymit hat der Vf. von zwei Localitäten. Der von Montana bildete kleine blei- bis stahlgelbe, der von Grisch. Caborrus, N.-C., noch kleinere Blättchen in Quarz mit Gold und Schwefelkies.

Die Analysen ergaben

	Montana	
Quarz	0,78	Kupfer
Eisenoxyd	0,90	Eisen
Wismuth	50,43	
Tellur	47,90	
Schwefel	—	

Das Verhältniss von Bi : Te = 1 : 3 stellt sich bei den von Montana neben den von Fluvanna, Va., und Georg. Das Verhältniss von S : Te : Bi = 1 : 1 : 1. *Tetradymit* von Phönix führt genau zur Formel BiTe_3 .

Demnach muss man unter *Tetradymit* verschiedene Verbindungen verstehen BiTe_3 und $\text{BiS}_2 + 2\text{Te}$.

Der *Bernhardtit* von Arizona, welcher aus Kupfer, Rothkupfererz, Kupferglanz, Kupferkies, Brochantit und Kupferlasur vorkommt, hatte die folgende Zusammensetzung

		Aequivalent
Kupfer	50,41	8
Eisen	20,44	4
Schwefel	28,96	9

Cosalit, ein neues Mineral, stammte aus Cosala, Provinz Sinaloa, Mexiko. Es ist ein weisses Quarz und zeigte nur an einem Bruch eine nische Gestalt, schlank und längsgestreift. Glanz metallisch. Bruch uneben. Weich und kommt mit Kobaltglanz vor. Seine Zusammensetzung

Blei	37,72	33,99
Silber	2,48	2,81
Wismuth	39,06	37,48
Kobalt	2,41	4,22
Arsen	3,07	5,37
Schwefel	15,59	15,64

Zieht man die Quantitäten Arsen, Schwefel und Kobalt als Kobaltglanz ab, so hinterbleibt

			Ber.
Blei	40,32	38,79	41,65
Silber	2,65	3,21	—
Wismuth	41,76	42,77	42,25
Schwefel	15,27	15,23	16,10

entsprechend der Formel $2\text{Pb}(\text{Ag})\text{S} + \text{BiS}_3$.

Der Cosalit ist also ein Jamesonit, in welchem SbS_3 durch BiS_3 ersetzt ist.

Boulangerit von Nevada, in langen längsgestreiften Nadeln, eingesprengt in Quarz, hatte die Zusammensetzung

Blei	54,82
Silber	Spur
Eisen	0,42
Antimon	26,85
Schwefel	17,91

Tetrahedrit von der Goodmin-Grube bei Prescott, Arizona, hatte die Zusammensetzung

Kupfer	38,16
Silber	3,21
Zink	6,23
Eisen	1,05
Arsen	Spur
Antimon	24,67
Schwefel	26,97

Abgerechnet einen Ueberschuss von 3,35 p.C. Schwefel, stimmt das übrige mit der Formel $4\text{RS} + \text{SbS}_3$.

Brochantit von Bill Williams Fork, Arizona, in kleinen smaragdgrünen Krystallen und blättrigen Massen auftretend, zeigte die Zusammensetzung eines Gemenges, welches der Vf. als aus 76,49 p.C. Brochantit, $\text{CuS} + 3\text{CuH}$, 12,68 p.C. Kieselmalachit, 7,96 p.C. Rothkupfererz, 2,1 p.C. Atakamit ($\text{CuCl} + 3\text{CuH} + 3\text{H}$), 0,38 p.C. Limonit (Fe_2H_3) und 0,47 H betrachtet. Die Ergebnisse der Analyse waren:

Wasser	14,46	—
Chlor	0,31	0,33
Eisenoxyd	0,33	0,52
Kupferoxyd	67,75	67,69
Schwefelsäure	13,55	13,27
Kieselsäure	3,60	3,59

XXXII.

Notizen.

1) Zur Kenntniss des Nitroglycerins.

Die verschiedenen unter sich abweichenden Angaben über die Giftigkeit des Nitroglycerins, brachten F. Tilberg, der sich mit Untersuchungen darüber beschäftigen wollte, auf die Vermuthung, dass das von den verschiedenen Experimentatoren angewandte Präparat ungleiche Zusammensetzung gehabt haben müsse, wofür ja auch schon positive Angaben sprachen. Denn nach Williamson und Railton ist es ein Trinitroproduct, nach de Vry ein Binitroproduct. Einige geben als spec. Gew. 1,28, andere 1,59 — 1,6 an.

Der Vf. stellte einige Versuche mit dem von der Stockholmer Fabriksgesellschaft gelieferten Product an und gelangte dabei zu folgendem Ergebniss (Oefvers. af Akad. Förel. 1868, 25, No. 2, p. 75):

Gegen Kalilauge verhielt sich das Nitroglycerin ganz anders als wie von Williamson und Railton berichtet wird. Während letztere als einfache Producte der Zersetzung Salpeter und Glycerin erhielten, beobachtete der Vf. das Auftreten einer Menge von Nebenproducten, wie Ammoniak, Cyan, Oxalsäure, Huminsäuren und salpetrige Säure.

Bei der Verbrennung im luftleeren Raum mit Kupferoxyd und Kupfer resultirten 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff. Darnach ist das schwedische Nitroglycerin ebenfalls ein Trinitroproduct.

Eigenthümlich war sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin es sich ohne Färbung und Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit löste. Dabei entstand eine gepaarte Säure, welche mit Basen krystallisirende Salze bildet, und unter diesen hat der Vf. das am leichtesten krystallisirbare Kalisalz näher untersucht. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen und giebt salpetrige Säure und Dämpfe vom Geruch des Akroleins aus; der kohlige Rückstand von saurer Reaction hinterlässt gegl. neutrales Kalisulfat. Erhitzt man es im Glasrohr bloß bis 120°, so wird es

in einer weissen matten Masse, die bei Zusatz von Wasser schwere ölige Tropfen von den Eigenschaften des Nitroglycerins abscheiden lässt, während im Wasser sich saures Kaliflat vorfindet.

Bei der Verbrennung erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure Vol. Stickstoff. Wenn man Nitroglycerin als ein durch NO_4 substituirtes Glycerin betrachtet und annimmt, dass die neue Säure sich zum Nitroglycerin wie die Glycerinschwefelsäure zum Glycerin verhält, so sind in der neuen Säure nur 1 Aeq. H durch NO_4 ersetzt und sie muss demnach *Binitroglycerinschwefelsäure* sein.

Es konnte das bei der Zersetzung des Kalisalzes auftretende Nitroglycerin nicht in hinreichender Menge beschafft werden, um zu einer Analyse zu dienen, aber wenn die vorige Schlussfolgerung richtig ist, dann muss dieses Nitroglycerin, was aus der Zersetzung resultirt, Binitroglycerin sein.

2) Ueber die Chromeisensteine.

Nach einer Analyse von Clouet (Compt. rend. t. 67, p. 762) hat der Chromeisenstein von Ile-à-Vache, welcher von Gangart gereinigt, ein aus kleinen glänzenden Oktaëdern bestehendes Pulver darstellt, folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd . .	51,53
Eisenoxydul . .	48,46
	<hr/> 99,99

Es kommt ihm daher die Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{FeO}$ zu. Der Vf. hat denselben mit Chromeisensteinen anderer Localitäten verglichen und gefunden, dass zwar alle Chromeisensteine nur Chromoxyd und Eisenoxydul, jedoch in wechselnden Verhältnissen enthalten, wie folgende Tabelle zeigt.

$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{FeO}$	Russland, Smyrna, Norwegen.
$\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{FeO}$	Ile-à-Vache, Amerika, Norwegen, Ungarn, Frankreich (Var).
$3\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{FeO}$	Russland.
$5\text{Cr}_2\text{O}_3, 4\text{FeO}$	Alt-Orsowa.
$5\text{Cr}_2\text{O}_3, 8\text{FeO}$	Indien, Schetland, Californien.
$2\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{FeO}$	Australien.

Das Verhältniss zwischen Eisenoxydul und ...
ist bei den Mineralien derselben Fundorte immer

Um den Chromeisenstein künstlich dar-
man zu einem Gemisch concentrirter Lösungen
saurem Eisenoxydul und Chromchlorid Ammon-
gem Ueberschuss, filtrirt rasch und glüht de-
mit kohlensaurem Ammoniak und Borax in ein-
Man erhält Chromeisenstein, welcher dem n-
kommen gleicht und kann, je nach der ang-
Eisen- und Chromlösung, die verschiedenen
rietäten darstellen.

3) Verbindungen des Goldes mit Silber von

Das gediegene Silber, welches in Kon-
wird, enthält immer etwas Gold, dessen
0,002 und 0,3 p.C. schwankt. An Gold reich-
finden sich selten, und hat Hiortdahl (C-
p. 722) einige Analysen von derartigen Geme-
Der Vf. unterscheidet zwei Reihen von Verbi-
nen die eine 45—53,1, die andere 26,9—28
Erz enthalten. Nach dieser Zusammensetz-
Formeln $AuAg$ und Au_2Ag_3 für beide Reihe

Dass der Goldgehalt des von den Wer-
herrührenden Silbers oft grösser ist, als
Silbererzes angiebt, rührt nach dem Vf. da-
bererze mit Eisenkiesen, die ein wenig go-
sammenschmilzt. Das Gold in diesen Kies-
lich an Selen oder Tellur gebunden, dessen
nachzuweisen ist.

XXXIII.

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren
der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

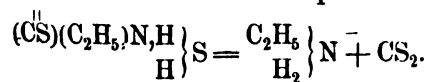
(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. 104, 75) habe ich eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet geliebene Bild dieser Körper durch Veröffentlichung von Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

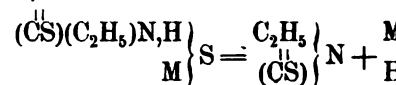
Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Analogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfs halber, unter dem Namen „Senföle“ zusammengefasst habe, wurden die Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den gebildeten Allylsulfocarbonaten der Monamine 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwefelten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure 1 Mol. Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, dass es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten als wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so lässt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Schwefelwasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, dass die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethylamin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.



Allein die Umsetzung, welche die freie S₂ gewähren die Metallsalze der Aethylsulfocarbonsäure in Gegenwart eines Ueberschusses von Metall M, ist eine Schwierigkeit, indem sich ein Schwefelmetal bildet:



Versetzt man z. B. eine Lösung des Aethylsulfocarbonsäures auf Aethylanilin, so tritt eine Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylanilin ein. Aethylsulfocarbonsäure Aethylamins mit Aethylanilin entsteht ein weisser Niederschlag von äthylsulfocarbonsäurem Silber, während salpetersaures Aethylamin in Lösung geht. Allein schon nach einiger Zeit schwärzt sich der Niederschlag selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber, tritt dann der stechende Geruch des Aethylsulfocarbonsäures, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, auf. In dieser Menge mit den Wasserdämpfen übergehender Schwefelwasserstoffentwicklung, welche man eben nicht gehört einer secundären Reaction an, indem die in dieser Instanz gebildete nur wenig stabile Silberhydroxyd in Sulfid und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

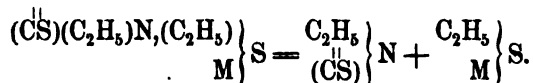
Man darf bei diesem Versuche keinen Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei Kochen mit salpetersaurem Silber seinen Sauerstoff aus; es entsteht, an seinem furchtbar leicht zu erkennender, Cyansäureäther, der vollständig in Kohlensäure und Aethylamin zerfällt. Wenn längere Zeit gekocht worden, so hat man nicht nur salpetersaures Aethylamin in Lösung.

In ähnlicher Weise wie das Silbersalz arbeiten die Metallsalze der Aethylsulfocarbonsäure, z. B. das Silber- oder Quecksilbersalz. Ich habe mich in der Untersuchung des Aethylsenföls des Quecksilbersalzes. In diesem Falle vereinigt sich das gebildete Quecksilbersulfid saure Aethylamin mit dem Ueberschusse von Aethylamin zu einer unlöslichen Verbindung; man wird also die Gewinnung des als Salz ausgetretenen Aethylsulfocarbonsäures

theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit *reinem* Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen lässt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, dass sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthylloxaminsaurem Aethyl gewonnenen Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwicklung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.



Es mag indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müsste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilber-

chlorid eine Verbindung bilden, welche sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslich

Das Triäthylamin geht zwar mit dem Stoff gleichfalls eine Verbindung ein, allein sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl

Was endlich das in dem rohen Gemenge noch vorhandene Ammoniak anlangt, so ist der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vorthu- lich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben äthylamin- und Triäthylaminsalz im Rückstand. Eine entsprechende Menge der primären äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über, auf diese Weise beträchtlich erhöht werden

Auch die Quecksilbersalze greifen das obwohl viel weniger leicht und rasch, als Silberthut aber doch wohl, bei der Behandlung des carbonats einen grossen Ueberschuss von Silber vermeiden. Wenn das Aethylamin aus Jodäthyl worden ist, so ist es zweckmässig, für je 2 Mol. Jodäthyls, zu dem aus dem Basengemenge erhaltenen sulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid anzuwenden.

Bei einem in etwas grösserem Maassstabe Versuche wurden zwischen 60 und 70 p.C. der Sättigung des verwendeten Jodäthyls berechneter Gewichtsmenge Senföl erhalten.

Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften des Aethylsenföls anlangt, so habe ich den früheren Angaben folgendes Ergebniss der Gasvolumgewichtsbestimmung mitgetheilt, welche in der Toricelli'schen Leere im Dampfbad siedenden Anilins genommen wurde.

Auf Wasserstoff bezogen: Auf

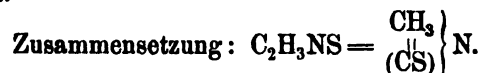
	Theorie	Versuch	Temperatur
Gasvolumgewicht des Aethylsenföls . .	43,5	43,75	30

Bei einem gleichzeitig mit dem isomeren Aethyläthyl angestellten Versuch wurden folgende Z

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Schwefelcyanäthyls (im Wasserdampf genommen) . . .	43,5	42,84	3,02	2,98

Methylsenföl.

Das *Methylsenföl* wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120° siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine grössere Menge derselben nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarrte sie nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

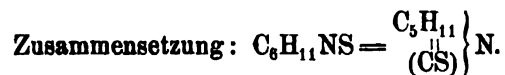


Siedepunkt 119°; Schmelzpunkt 34°; Erstarrungspunkt 26°.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	36,5	34,82	2,53	2,42

Amylsenföl.

Auch das *Amylsenföl* habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modificirten Verfahren in grösserem Maassstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzudestilliren, lässt man zweckmässig die entwickelten Dämpfe, durch einen Kühlapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliessen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenöl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Der Geruch des Amylkörpers ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger verschieden.



Siedepunkt 183—184°.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	61,5	63,42	4,48	4,40

Tolylsenföl.

Für die Darstellung der Senföle der aromatischen Reihe im engeren Sinne wenigstens, lässt sich, wie oben angegeben wird, die beschriebene Methode nicht verwenden; indessen bemerkt werden, dass ich bei dieser Darstellung des Tolylsenföls nach dem für die Gewinnung des Anisföls eingehaltenen Verfahren gewonnen habe. Das Tolylsenfölsulfocarbamid ist schon früher von Herrn Seligson dargestellt worden; wird dieser Körper mit wasserfreier Essigsäure erhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämpfe, welche zu einem gelben bald krystallinisch erstarrten Niederschlag dichten. Es ist kaum zu vermeiden, dass bei dieser Darstellung das Tolylsenfölsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem das Tolylsenföl ausserordentlich leicht löslich ist, lässt sich indessen diese Beimischung ohne Verlust entfernen. Man erhält die Tolyloverbindung leicht in weissen, centimeterlangen Nadeln, welche täuschend dem Anisöl ähnlich sind. Sie besitzen auch einen ähnlichen Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Aether, in welchem das Anisöl löslich ist, in Wasser nur wenig löslich.

Zusammensetzung: $C_8H_7NS = \begin{matrix} C_8H_7 \\ | \\ CS \end{matrix}$

Siedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstarrpunkt 23°.

Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsbald das Tolylsenfölsulfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak wird durch Erhitzen des Tolylsenföls in Monotolylharnstoff. Mit Anilin wird das Tolylsenföl in gemischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und Tolylderivate übergeführt. Sie lässt sich leicht in schönen Krystallen erhalten lassen.

Benzylsenföl.

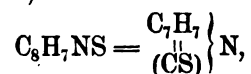
Es existirt ein mit dem Toluidin isomeres Benzylsenfölsulfocarbamid, das von Herrn Mendius entdeckte Benzylsenfölsulfocarbamid durch die schönen Versuche der Herren Fittig und Rosenmund, welche die Gegenwart der Methylgruppe in dem Tolylsenfölsulfocarbamid wurde, haben sich über die verschiedene Constitutionen der isomeren Monamine bestimmte Ansichten ausgeprochen. Das Benzylsenfölsulfocarbamid hat sich die Substitution des primären

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 126, 160.

gmeuts an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkern, dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgefropften Äthylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn man will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senfbildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte der Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, dass es dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation der Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid abtrennen werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine schöne, weisse, krystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Quecksilberchlorid versetzt, bei der Destillation eine penetrant riechende Flüssigkeit liefert. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl in klaren Tropfen aus, welche im Wasser unter sinken.

Das Benzylsenföl,



isomer mit dem Tolylsenföl, siedet bei ungefähr 243°, also einige Grade höher, als das Tolylsenföl. Das Benzylsenföl besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse, so auffallend in der That, dass es wünschenswerth erscheint, das ätherische Oel der Brunnenkresse zu untersuchen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch das Menaphtylamin, welches ich unlängst beschrieben habe*), mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl liefert, welches ich indessen noch nicht genauer untersucht habe.

Sämmtliche hier näher beschriebenen Senfüle sind, zumal den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charakterisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen

*) Dies. Journ. 104, 487.

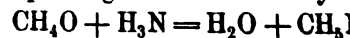
Verbindungen, welche hier möglich sind, habe ich dargestellt. Erwähnt mag werden, dass die Methyl- und Amylharnstoffe, die geschwefelten und Amyltolylharnstoffe, was Krystallisationsfähigkeit, mit einander wetteifern. Ich habe indessen dem Einflusse des Ammoniaks entstehenden Verbindungen einer näheren Prüfung nicht unterworfen, da von einem Gewinn aus derselben kaum zu erwarten war. Ich habe ich mit einiger Sorgfalt mehrere andere Verbindungen der Senföle studirt, um durch den Vergleich derselben mit den entstehenden Umbildungen der gewöhnlichen Schwefelsäureäther die Verschiedenheit der Körpergruppen in ein helles Licht zu setzen.

Die Ansicht, welche ich flüchtig schon oben angedeutet, habe ich jetzt in der Construction der beiden Classen von Verbindungen bestätigt. Man braucht in der That nur auf die Beziehung beider Körpergruppen zurückzugehen, um die Beziehung klar zu sehen. Wie früher seien die Glieder der Methylreihe Gegenstand der Untersuchung. Beide Körper, das Methylsenföl und das Schwefelmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, nämlich dem Alkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Man lasse man die Moleküle dieser drei Verbindungen mit einander vereinigen, von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zusammenzutreten, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung des Methylsenföls und des Schwefelmethyls ausgedrückt

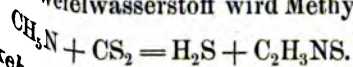


Die Natur der gebildeten Verbindung ist nicht zu bestimmen. Bedingungen, unter denen Wassermoleküle, Wasserstoffmolekül, man könnte fast sagen, die Verbindung, in der sie sich aus dem Ammoniak lösen.

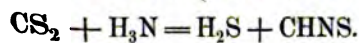
In einfachster Form gefasst, wirkt bei der Bildung des Methylsenföls zunächst das Ammoniak auf den Alkohol, unter Wasserabspaltung bildet sich Methylammonium



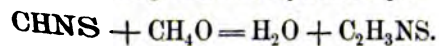
Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaction das Methylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Auscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenföl erzeugt.



In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reactionen der Bildung des Schwefelcyanmethyls. Hier ist die erste Phase des Processes die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austreten von Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.

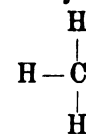


Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanmethyl.

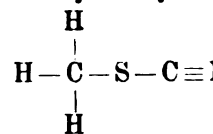


Die Reihenfolge dieser Reactionen knüpfen sich bei der Vorstellung über die Lagerungsweise der Atome der Molekülen. Wenn wir das Methylamin H_3CNH_2 , bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff SCS , Schwefelwasserstoff entwickeln sehen, so zweifeln wir nicht, dass sich das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs, mit seinen beiden esselten Anziehungseinheiten den beiden freigewordenen Stickstoffatomen belegend, an dieses Stickstoffatom anlegt habe, dass also in dem Methylsenföl das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs durch den Stickstoff verankert sei. Wenn wir andererseits in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an dem Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols, das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen, indem wir die in dem Kohlenstoffatome des Methylalkohols disponibel gewordene eine Atombindekraft mit der in dem Schwefelatom befreiten sich ausgleichen lassen. Die relative Lagerung der Atome in den Molekülen der beiden isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln:

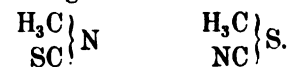
Methylsenföl



Schwefelcyanmethyl



welche man kurz in folgenden Formeln wiedergeben kann



Ist diese Auffassungsweise eine berechnete, so ist es man alsbald, dass, wo immer Stickstoff und Schwefel in einem Moleküle zusammenfinden, das Molekül in zwei Theile auftreten muss, von denen die eine dem Methylsenföl, die andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würde.

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassung durch die Spaltungen der beiden Körper sich bewährt.

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen lässt als Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethylaminreihe gestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erreicht, dass bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus verschiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonide, Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zum Aethylsenföl sich mit grösserer Leichtigkeit entwirren liess.

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nativ auf das Aethylsenföl.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction beschäftigt, weil sich in Herrn Oeser's *) Untersuchung des Verhaltens des Allylsenföls unter denselben Bedingungen bei der dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethylamin mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt alsbald eine sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung auf, welche allmählich abnehmend mehrere Tage fort dauert. Das sich entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten Versuchs Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne dass eine Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 7.

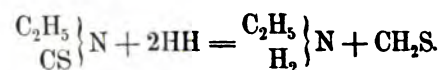
von feinen weissen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weissen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Lässt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identificirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel



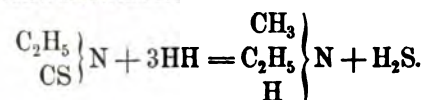
zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkt, dahingestellt bleiben muss, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Molekulargewicht zukomme.

Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so erscheint auf Zusatz von etwas Alkohol auf der Oberfläche der Lösung eine stark alkalische Schicht, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhangenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward, schossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether ein zweites in Wasser sowohl als Alkohol viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothen Nadeln krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyläthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löthstelle der beiden Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmoleküle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurückgebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd:



Oder die Verbindung, unter der Wucht des andern Wasserstoffs bricht an einer andern Stelle auseinander, indem drei Wasserstoffmoleküle in das Schwefelkohlenstoffmolekül eindringen, entsteht in secundärer und untern Umbildung auf der einen Seite Methyläthylschwefelwasserstoff, auf der andern Schwefelwasserstoff:



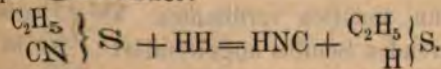
Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascenti auf Schwefelcyanäthyl.

Auch bei der Behandlung des isomeren Schwefelcyanäthyls mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich Schwefelwasserstoff; es sind demselben aber so geringe Mengen Mercaptan beigemischt, dass sich auf einem Filterpapier, welches man über die Mündung der Reactionsröhre hält, um den braunen Kreis von Schwefelblei ein gelbes von Bleimercaptid erzeugt.

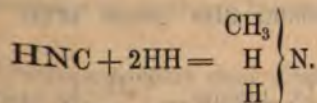
Um das sich entwickelnde Gasgemenge zu untersuchen, wurde es zunächst durch Kalkwasser, dann durch Natriumhydrat, endlich durch Bleiacetat und Quecksilberchlorid geleitet, um schliesslich in einem Gasometer aufgesammelt zu werden. Das Kalkwasser blieb klar, das Gas entwickelte keine Kohlensäure; dagegen war die Flüssigkeit nach dem Durchgang durch wasserstoffsäure gesättigt. Das Natriumhydrat enthielt nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan, die beiden Metallsalze endlich fixirten noch etwas Mercaptan und Aethylsulfid. Das in dem Gasometer gesammelte Gas wurde nochmals durch Kalkwasser und Natriumhydrat und dann über eine Schicht glühenden Kupferoxyd geleitet. Neben Wasser bildeten sich reichliche Mengen Kohlensäure. Es war also dem Wasserstoff noch ein schwach stoffhaltiges Gas beigemischt, welches ich keinen Grund nehme für Grubengas zu halten, obwohl der directe Versuch der Ueberführung in Chlorkohlenstoff, noch beizubringen

Destillirt man, sobald die Schwefelwasserstoffentwick-
lung nachgelassen hat, die Flüssigkeit, so entweicht neben
Schwefelwasserstoff noch etwas Aethylmercaptan, Aethyl-
sulfid und unter Umständen selbst Aethylbisulfid, welche
man an ihren Reactionen leicht erkennt. Wird der Rück-
stand mit Natriumhydrat erhitzt, so entwickeln sich reich-
liche Mengen von Ammoniak, endlich erhebliche Mengen von
Methylamin.

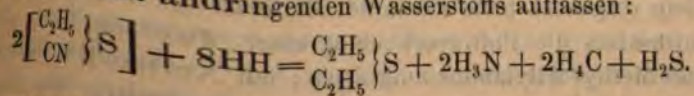
Nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, die
Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Schwefel-
cyanäthyl für eine sehr complicirte Reaction zu halten. Die
Hauptursache der Zersetzung des Körpers ist gleichwohl eine sehr ein-
fache. Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des
Schwefelcyanäthyls aneinander haften, ist auch hier wieder
der verwundbare Theil. Indem sich ein Wasserstoffmolekül
an der Hftstelle zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff
anschließt, wird auf der einen Seite Blausäure, auf der andern
Aethylmercaptan gebildet:



Alle übrigen Producte gehören secundären Reactionen an.
Mit Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Blausäure
in Methylamin:



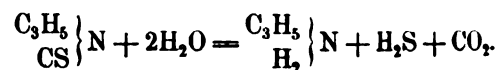
Schwefeläthyl, Ammoniak, Grubengas und Schwefel-
wasserstoff lassen sich als die Trümmer einer weitergehenden
Zerstörung des Schwefelcyanäthylmoleküls unter dem Einfluss
des massenhaft andringenden Wasserstoffs auffassen:



Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi
auf das Allylsenföl.

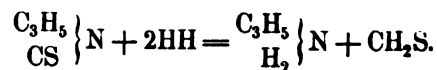
Nach der bereits angeführten Untersuchung von Herrn
Oeser schien das Allylsenföl unter diesen Bedingungen eine
etwas anders gestaltete Umbildung zu erleiden. Herr Oeser.

stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:



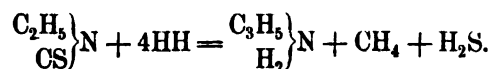
Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsprocess aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht betheiligt, welche sich einfach unter dem Einfluss der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluss zu erhalten, wurden daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemischt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl:



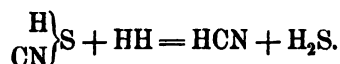
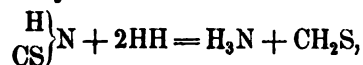
Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Umsetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich grossem Maassstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Denn in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reini-

gung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde:



**Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascenti
auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.**

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyanalkalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäureäthers vollzieht:

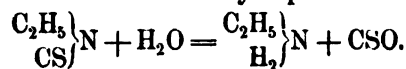


Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffungsproducte, dem Methylamin.

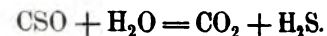
Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

**Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure
auf das Aethylsenföl.**

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermoleküle. Unter dem Einfluss des ersten würde sich das Senföl in Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:



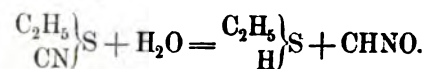
Durch die Einwirkung des zweiten verwandelte wenig stabile Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und wasserstoff:



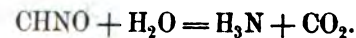
Die Zersetzung bleibt ihrem Wesen nach dieselbe, man statt des Wassers concentrirte Chlorwasserstoßwendet. Die Reaction wird nur wesentlich beschleunigt, dass sich nach einstündiger Digestion bei 100° Senföl glatt auf in Aethylamin, Kohlensäure und wasserstoff verwandelt hat.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffs auf Schwefelcyanäthyl.

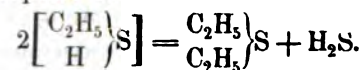
Das Wasser wirkt selbst bei sehr hohen Temperaturen nur äusserst langsam auf das Schwefelcyanäthyl ein, nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch beträchtliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter geht eine Metamorphose in Gegenwart concentrirter Chlorwasserstoffsäure von statten. Die Producte der Reaction sind Aethylschwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und wasserstoff. Auch in diesem Falle hat man es nicht mit den directen Zersetzungsproducten zu thun, sondern es scheint sich zunächst unter Mitwirkung eines Moleküls Wasser, Aethylmercaptan und Kohlensäure zu bilden.



Die Cyansäure zerfällt mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure:



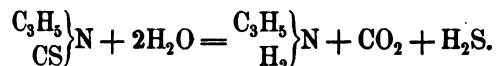
Das Schwefeläthyl endlich ist als ein Umsetzungsproduct des Aethylmercaptans zu betrachten:



Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffs auf das Allylsenföl.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch ein Versuchsresultat mit dem Senföl *par excellence* angestellt. Wie

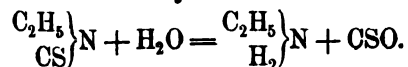
war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.



Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Process, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äusserst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföl, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföls zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äusserer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, dass es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht, zumal beim Erwärmen, ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charaktere des erst in jüngster Zeit von Than entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin:



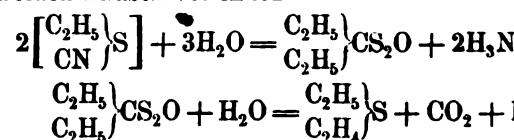
Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegen-

wart eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfokohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Behandlung des Senföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durchführung des Wassers sich vollendende Reaction Wege einzuhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefel

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Aethylen- und Propylencyanäthyl ein; von concentrirter wird es dagegen rasch mit Energie angegriffen; es entwickelt sich eine beträchtliche Wärmeentwicklung Kohlensäure und schwefliges Gas. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über, der gebräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Ammoniak in reichlicher Menge. Nach diesen Thatsachen schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction ähnlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung von Chlorwasser oder des Chlorwasserstoffs, dass also auch hier eine Gruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden wurde.

Eine schöne Untersuchung der Herren Schmitt und Glutz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl, welche jüngst der chemischen Gesellschaft *) vorgelegen, hat dieses auch in der That bestätigt. Allein die in Rede stehenden Versuche haben überdies gezeigt, dass auch in diesem Falle die Reaction, gewiss bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethersulfid, eine Zwischenstufe anhalten kann, insofern es den Chemikern gelungen ist, einen mit dem xanthyl isomeren Aether aus den Reactionsproducten zu isoliren. Hiernach würde sich die Umbildung also in zwei den beiden Phasen vollenden:



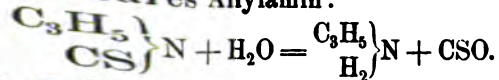
Allerdings haben die Herren Schmitt und Glutz das Zersetzungsproduct ihres Aethers durch Wasser

*) Sitzungsberichte der Chemischen Gesellschaft 1891

erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet habe. Allein da 2 Mol. Mercaptan die Elemente von 1 Mol. Schwefeläthyl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten, so bleiben die finalen Zersetzungsproducte des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Wassers, des Chlorwasserstoffs und der Schwefelsäure virtuel dieselben.

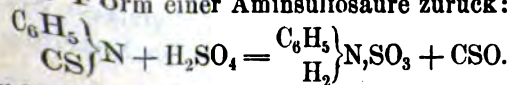
Einwirkung der Schwefelsäure auf das Allylsenfö.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Senföls *par excellence* gegen Schwefelsäure untersucht. Wie zu erwarten stand, wurden in diesem Falle genau dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei den Aethylsenfö. Unter Aufbrausen entbindet sich Sulfokohlenoxyd; der Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin:

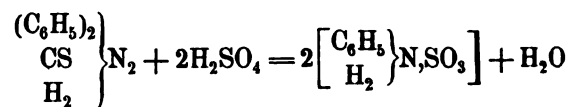


Die Reaction geht ausserordentlich glatt von statten; die Flüssigkeit wird kaum gebräunt; mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrat destillirt, liefert sie reichliche Mengen von reinem Allylamin. Es ist dieses wohl die schnellste und einfachste Darstellungsweise dieser interessanten Base. Das so gewonnene Allylamin wurde sowohl durch die Analyse des Platinsalzes, als auch durch die Darstellung des furchtbar riechenden *Allylformonitrils*, welches ich in einer anderen Abhandlung beschreiben werde, endlich durch Zurückverwandlung in Senfö nach der im Eingang dieser Arbeit erwähnten Methode identificirt.

Auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenyl- und Tolylsenfö erfolgt die Reaction in ähnlicher Weise; auch hier entwickelt sich Sulfokohlenoxyd, allein die Base bleibt in diesen Fällen nicht als schwefelsaures Salz, sondern in der Form einer Aminsulfosäure zurück:



Endlich verwandeln sich auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologen und Analogen genau in demselben Sinne:

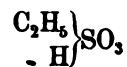


In Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelkohlenstoff wirkt das ausgeschiedene Wassermolekül auf das Kohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethyl-

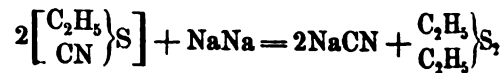
Noch mag hier kurz das Verhalten des Aethylsenföls gegen Salpetersäure besprochen werden, obwohl die Erfahrungen, welche in den bereits beschriebenen Versuchen gemacht worden waren, über die Natur der Reactionen Zweifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle wird die Aethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in Form von Aethylamin aus dem Moleküle aus, während der Kohlenstoff und Schwefel der Gruppe CS vollständig entfernt werden. Auf derselben Weise verhalten sich die Homologen des Aethylsenföls und auch das Allylsenföl.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylschwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen keine Angaben vor. Nach den Versuchen von Muspratt wird Aethylschwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpetersäure in Aethylsulfosäure



über. Also Austritt der Aethylgruppe in Form einer Aethylschwefelsäureverbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung anderer chemischer Agentien, zumal der Alkalimetalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen der Aethylsenfölkörper angestellt. Es sei hier nur der glatten Spaltung des Aethylschwefelcyanäthyls unter dem Einfluss des Natriums und Aethylbisulfid gedacht.



Die meisten dieser Versuche sind indessen noch nicht zum Abschluss gekommen, ihre Darlegung muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

XXXIV.

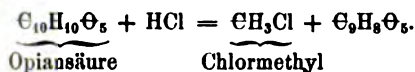
Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte.

(Fortsetzung von Bd. 92, p. 318.)

Im Anschluss an die frühere Abhandlung theilen Matthiessen und Foster folgende weitere Ergebnisse mit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 357).

1) Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure.

Wenn Opiansäure mit starker Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 110° erhitzt wird, findet folgende Zerlegung statt:



Die Vff. empfehlen zur Ausführung dieser Operation anstatt der sehr lästigen, oft Verlust herbeiführenden zugeschmolzenen Röhren, offene Flaschen und eine Schicht Paraffin auf der Flüssigkeit.

Da die Vff. die Opiansäure als das bimethylirte Substitut der bisher unbekannten normalen Opiansäure $C_9H_9O_5$ ansehen, so ist die obige Verbindung, $C_9H_9O_5$, das intermediäre Glied, und sie nennen sie deshalb *Methylnoropiansäure*, contrahirt aus *Methylnormalopiansäure*.

Diese Säure krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, schmilzt darin beim Erhitzen und verliert es bei 100° C., indem sie krystallinisch erstarrt. Sie scheint in weniger als $\frac{1}{4}$ Th. heissen Wassers, aber spärlich in kaltem sich zu lösen, dagegen leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkelblau, bei Zusatz überschüssigen Ammoniaks hellroth.

Das durch Wechselsersetzung bereitete Silbersalz fällt gallertartig und wird dann krystallinisch, es löst sich in

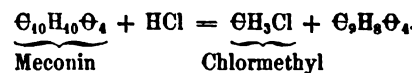
heissem Wasser, krystallisirt daraus beim Erkalten. Die Säure steht bei 100° getrocknet aus $\text{C}_9\text{H}_7\text{AgO}_5$.

Durch starke Kalilauge wird die Säure nicht gelöst, ebenso wenig durch Natriumamalgam.

Die Lösung der Säure in kaltem Wasser wird durch starke Salpetersäure sofort dunkel gefärbt, nachher, wenn verdünnt werdend, setzt sie eine krystallisirte Nitrosäure ab. Diese enthält H_2O und verliert es bei 100°.

2) Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure

Behandelt man ebenso wie oben angegeben, so zersplittert es nach der Gleichung:



Letztere Verbindung kann als methylierter Meconin betrachtet werden, deshalb nennen sie die Verbindung *meconin*. Sie krystallisirt wasserfrei in zwei- und dreieckigen Prismen, löst sich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether. Gegen Eisessig ist sie unlöslich. Sie hält sie sich wie die vorige Säure, Silbersalz wasserfrei. Nach der Analyse des Barytsalzes scheint sie ein

3) Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf

Die früheren Angaben über die Entstehung der Hemipinsäure, gallussäure und der Säure $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (dies. Journ. 1846) bestätigen die Vff. und nennen letztere *Methyhemipinsäure*. Die Bereitung derselben gelingt am bequemsten durch Digestion bei 100° unter Paraffinschicht und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie spärlich löslich ist. Man erhält sie in langen dreieckigen Prismen wasserfrei. — Das Silbersalz besteht aus zwei- und dreieckigen Prismen. — Mit verdünnter Salpetersäure liefert sie ein Salz $\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, die in zwei- und eingliedriger Axenverhältniss $a : b : c = 1,0122 : 1 : 0,7156$.

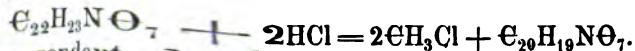
4) Die verschiedenen Krystallformen der Hemipinsäure

Wenn die Hemipinsäure aus verdünnter Lösung durch freiwillige Verdunstung anschiesst, enthält sie $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und bildet zwei- und eingliedrige

men mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 2,521:1:2,9597$. Wenn sie aus übersättigter Lösung sich ausscheidet, enthält sie $1H_2O$ und bildet ebenfalls monokline Prismen mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0,5407:1:1,2620$. Wenn sie aus erkaltender Lösung sich absetzt, enthält sie $2H_2O$.

5) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Narcotin.*

Erhitzt man unter einer Paraffinschicht Narcotin mit starker Salzsäure im Wasserbad, so scheidet sich das Chlorid einer neuen Base als ölige dicke Masse aus, indem viel Chlormethyl entweicht:



Man sondert das Chlorid der neuen Base von der Salzsäure, löst es in Wasser und schüttet es in eine stark salzsaure Lösung, worauf ein Niederschlag entsteht. Es ist nämlich in verdünnter Salzsäure fast gar nicht, in reiner starker Salzsäure leicht löslich.

Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure, 9 Th. Wasser), löst ihn hierauf in Wasser und setzt überschüssige Sodalösung hinzu, worin die neue Base sich löst, Narcotin aber nicht. Nachdem so etwaiges Narcotin entfernt ist, wird die Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt, die käsige ausgefällte Base gut gewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Fällt man nun die Lösung partiell durch Soda, so enthält der erste Niederschlag fast allen Farbstoff, das folgende Ausgefällte taugt zur Analyse.

Bei 100° getrocknet führen die Zahlen zur Formel $C_{20}H_{19}NO_7 + \frac{1}{2}aq$. Frisch gefällt ist die Base ein weisses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht in kohlensaurem Natron. Keines ihrer untersuchten Salze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) krystallisirt.

Das Chlorid darf nicht mit Wasser gewaschen werden, sonst zersetzt es sich. Es besteht aus $C_{20}H_{19}NO_7HCl$.

Das Sulfat wurde bereitet durch Lösen der Base in Schwefelsäure (1 Th. und 3 Th. Wasser) und Ausgießen in Wasser, Waschen des Niederschlags, Wiederlösen in heissem Wasser und Sammeln des successiv sich Abscheidenden. Es besteht aus $(C_{20}H_{19}NO_7)_2SO_4$.

Diese Base nennen die Vff. *Methyl-Nornarcotin*. Nach ihrer Zusammensetzung nach als das methylierte normale Narcotins, $C_{19}H_{17}NO_7$, erscheint. Ueber eine andere Base erfolgen später Mittheilungen.

XXXV.

Ueber die Kohlenwasserstoffe der Reihe

Die früher (dies. Journ. 104, 45) erwähnt über die Oxydation der genannten Kohlenwasserstoffe C. Schorlemmer weiter fortgesetzt und theilweise mit (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 102, p. 372).

Es wurden die betreffenden Kohlenwasserstoffe in mit sehr langem Hals versehenen Flasche mit Wasser von 1,4 spec. Gew. so lange erhitzt, als noch Kohlenwasserstoff auftrat, dann die Flüssigkeit in einer Retorte mit Wasser den unangegriffenen Kohlenwasserstoff zu entfernen, schliesslich im Wasserbad erwärmt, so lange Kohlenwasserstoffsäure entwich. Der syrupsdicke Rückstand wurde mit kaltem Wasser eine krystallisirte Säure ab, die sich in Wasser Abscheidung eines gelben Oels löste. Am Ende wurde man die Krystalle vom Oel durch Waschen mit Wasser, worin sie sehr wenig, das Oel sehr reichlich sich auflöst.

Die auf diese Weise aus dem *Octylhydrür* erhaltene Säure schmolz bei 180° und hatte alle Eigenschaften der *Bernsteinsäure*.

Die aus dem *Hexylhydrür* resultirende Säure schmolz mit dem Oel verunreinigt und begann bei 120° zu schmelzen, hatte übrigens auch die Eigenschaften der *Bernsteinsäure*.

Es wurden aus den Säuren ihre Kalk- und Silberverbindungen dargestellt. Das Kalksalz schoss in kleinen Nadeln aus, enthielt

	aus Diamyl	aus Hexylhydrür	
Wasser . . .	9,8	9,4	1
Kalkerde . . .	32,6	33,3	3

Die aus den Kalksalzen bereiteten Silbersalze

	aus Hexylhydrür	aus Octylhydrür	aus Diamyl
Silber	62,3	61,1	64,6
			64,7

Das gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig, wird durch Kali verharzt, durch rauchende kochende Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches bei Wasserszusatz krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt es. Nur Analyse war nicht genug da. Ueberhaupt war die Aeusserung an Bernsteinsäure sehr schwach.

Bei jenem Process entstehen neben der Bernsteinsäure auch noch Nitrile und fette Säuren. Der Vf. hat nur die aus dem Diamyl entstehenden untersucht und schliesst aus dem Siedepunkt (230—235°), dass das Nitril Capronitril sei, die fetten Säuren aber nach den verschiedenen Silbersalzen aus einem Gemenge von Oenanthylsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Capronsäure bestanden.

Gleichzeitig hat der Vf. auch die Oxydationsproducte untersucht, welche der aus Petroleum dargestellte Amylalkohol liefert. Durch Behandlung mit Kalibichromat und Schwefelsäure giebt er ein saures Destillat, welches mit Soda neutralisirt ein neutrales Oel und Natronsalze der Valerian- und (etwas) Essigsäure liefert. Das neutrale Oel, wiederum der Oxydationsmischung ausgesetzt, gab ein bei 95—105° destillirendes Oel von angenehmen Fruchtgeruch, welches mit Natronbisulfit krystallisirte und nahezu die Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ besass. Der Vf. hält dies für ein Aceton, vermischt mit ein wenig Amylacetat, vermag aber über deren Entstehung keine Vermuthung aufzustellen.

XXXVI.

Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten.

Von

Dr. Perls,

Privatdocenten und Prosector am Pathologischen Institute zu Königsberg.

Unsere Kenntnisse von dem Ursprunge der im thierischen Körper normaler und abnormer Weise vorkommenden Pigmentirungen sind noch mangelhaft; jedoch waren die vielfachen in neuerer Zeit darüber angestellten Untersuchun-

gen nicht ganz unergiebig. Die genaueren mikroskopischen und mikrochemischen Beobachtungen von Bruch *) (Virchow **) haben unzweifelhaft dargethan, dass in vielen, pathologischen, Fällen die Pigmentirungen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstehen; und es hat sich hauptsächlich in Folge dieses directen Nachweises die Ansicht, jene beiden Forscher aussprachen, verbreitet, dass nämlich fast alle Pigmentirungen diesen Ursprung haben; eine Ansicht, welche durch die zahlreichen Untersuchungen des letzten Decenniums über die Entstehung des Gallenfarbstoffes aus Blutfarbstoff eine wesentliche Stütze erhalten hat. entschieden autochthon — d. h. an Ort und Stelle und ohne Umwandlung eines anderen Farbstoffs — entstehend werden im Allgemeinen nur jene Pigmentirungen angesehen, die in Fetthäufungen herrühren und den einzelnen Fettmolekülen selbst zukommen. Auch auf die beiden intensivsten Pigmentirungen normaler Organe, das schwarze Lungen- (und Leber-) pigment der Erwachsenen und auf das Melanin der Chorioidea des Auges wurde jene Anschauung übertragen. Sie entbehrt jedoch für das letztere eines jeden directen Nachweises, während andererseits das Vorkommen des Augenpigments bei Thieren mit weissem Blute, und der Umstand, dass man in dem Chorioideal-Gewebe stets nur das feine schwarze Pigment sieht — selbst beim Zurückgreifen auf den embryonalen Zustand —, nie Uebergangsstufen, eher für eine autochthone Bildung (durch metabolische Thätigkeit der Zelle oder wie man es sonst nennen will) desselben sprechen. Entschieden zurückweisen können wir jetzt aber jene Annahme, dass das gewöhnliche schwarze Lungenpigment aus umgewandelter Blutfarbstoff ist; die Beobachtungen von Zenker, Kussmann, Knauff etc. ***) haben auch in Deutschland gezeigt, was in England Pearson schon 1813 in London und namentlich von Thompson und Marshall auf

*) Bruch, Unters. zur Kenntniss des körnigen Pigments. 1846.

**) Virchow, die pathologischen Pigmente; Virchow's Archiv Bd. 1. 1847.

***) Cf. Deutsches Archiv für klinische Medicin, Bd. 2, 1866. Virchow's Archiv 1867, 39, 442.

erhalten wurde, dass dasselbe zum grössten Theile aus mit der Inspirationsluft in die Lungen hineingelangten Kohlen-, Eisen- etc. Partikelchen besteht. — Was die pathologischen Pigmentirungen betrifft, so liegen für deren Bildung folgende Möglichkeiten vor:

- 1) Sie entstehen autochthon, und zwar entweder als gefärbtes Fett (vielleicht auch Eiweisskörper), oder als wirkliche Pigmentkörper, analog dem Chorioideal-Pigmente;
- 2) durch Umwandlung vorhandener Farbstoffe, namentlich des Blutfarbstoffs und des Gallenfarbstoffs;
- 3) das Pigment ist von aussen eingeführt;
- 4) es bildet sich Schwefeleisen bei der Fäulniss der Gewebe, oder bei Entwicklung von HS im Darmkanal.

Die letzterwähnten Färbungen (durch FeS) bezeichnen wir nach dem Vorgange von J. Vogel *) als pseudomelanotische, und als charakteristische Reaction zur Unterscheidung derselben von den übrigen, eigentlichen Melanosen, empfahl Grohe **) die Fällung des Eisens durch Blutlaugensalz. In einer Mittheilung: „Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten“ ***), zeigte ich, dass es falsch wäre, ein jedes Pigment, welches diese Reaction giebt, für Schwefeleisen zu halten, dass vielmehr eine ganze Gruppe wirklicher pathologischer Pigmente eisen-oxyd-haltig ist, und diesen Gehalt durch Bildung von Berliner Blau bei Gegenwart von Ferrocyankalium und freier Säure zu erkennen giebt.

Durch die, grösstentheils mikrochemisch angestellte, Untersuchung einer grossen Zahl verschiedener pigmentirter Gewebe, kam ich zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, dass diese Reaction — in ganz anderer Weise, als Grohe meinte — für gewisse Pigmente charakteristisch sein dürfte, und dass sie uns innerhalb gewisser Grenzen über den Ursprung derselben Aufschluss zu geben vermöchte. Durch zahlreiche Untersuchungen, die auf Herrn Prof. v. Recklinghausen's Ver-

*) Vogel, pathol. Anatomie des menschl. Körpers, 1845, p. 165.
 ..) Virchow's Archiv, Bd. 20.
 ...) Virchow's Archiv 39, 42.

anlassung von Kulenkampff *) angestellt sind. Die damaligen Angaben im Wesentlichen, ja was die Fälle betrifft mit überraschender, und für die Reaction besonders sprechender Uebereinstimmung bestätigt worden.

Es ergab sich nämlich, dass — abgesehen von der 3. und 4. Classe der pathologischen Pigmentirung — die weiteren Besprechung bedürfen — alle jene Pigmente, die mikroskopisch aus kleinen runden Körnern von goldgelber bis schwarzer Farbe bestehen, als „körniges Pigment“ bezeichnen, überall da, wo sie deutlich gaben, wenn ihre Entstehung aus stagnirtem Blute aus anderen Gründen klar war. Bei chronischen mit Blutergüssen verbundenen Fällen, dass dagegen durch Umwandlung von Blutfarbstoffen in dene Färbungen die Reaction nicht gaben, wenn noch nicht die körnige Beschaffenheit angetroffen wurde, wenn das Mikroskop — oft erst bei starker Vergrößerung zeigt, dass er aus Hämatoidinkrystallen besteht. Die Färbung trat fast immer in den betreffenden Fällen scharf ein, und man konnte unter dem Mikroskop die Reaction vor sich gehen, genau beobachten, unter welche derselben unterliegen; Alkalien zersetzen den Niederschlag augenblicklich, Oxalsäure löst ihn auf. Letztere negative Verhalten glaube ich jetzt nicht als Vorhandensein von Eiweisskörpern in dem blauen Niederschlag erklären zu können. Setzt man nämlich zu einer Eiweisslösung Ferrocyankalium, Eisenchlorid, so ist der entstehende Niederschlag umso mehr in Oxalsäure löslich, je reichlicher die relative Eiweissmenge ist; hat man aus jener Eiweisslösung das Eisen als Eisenchlorid und Salzsäure gefällt und dieses durch Zusatz von Ferrocyankalium blau gefärbt, so wird durch Oxalsäure das Berliner Blau gar nicht aus der Lösung

Diejenigen Fälle ferner, in welchen die Reaction

*) Kulenkampff, über den Nachweis von Eisen in organischen Pigmenten. Inaug.-Dissert. Würzburg 1865.

nigen Pigmente nicht eintrat, waren durchweg solche, in denen entweder eine andere Abstammung als aus Blutfarbstoff (aus Gallenfarbstoff, pigmentirtes Fett) als sicher anzunehmen ist, oder mindestens die Abstammung aus Blutfarbstoff durchaus nicht bewiesen ist. Zu diesen letzteren rechne ich namentlich das Pigment der melanotischen Geschwülste, sowie nach dem Obigen das der Chorioidea; an beiden haben wir eine Reaction erhalten (Kulenkampff fand auch das Choroidalpigment eines 2 Zoll langen Kaninchenembryo reactionslos). Ich möchte daher auch das Pigment der melanotischen Geschwülste vorläufig als autochthones bezeichnen, bemerke jedoch, dass natürlich auch in einer melanotischen Geschwulst aus gelegentlichen Blutextravasaten reactionsfähige Pigmente entstehen können; in der Chorioidea habe ich ein gleichzeitiges Bestehen beider Pigmentformen erst kürzlich beobachtet. Ebenso dürfte nach unseren Beobachtungen das bei der Bronzekrankheit auftretende Pigment als autochthones zu betrachten sein.

Dass nun farbige Fette, Gallenfarbstoffe und Hämatoidinkrystalle die Berliner-Blau-Reaction nicht geben, ist natürlich, da sie eisenfrei sind. Das Melanin der Geschwülste und der Chorioidea ist dagegen eisenhaltig; dass es nichtsdestoweniger an Blutlaugensalz das Eisen nicht abgibt, diese Eigenschaft theilt es mit dem Hämoglobin des Blutes *), und auch für dieses muss es noch ferner dahingestellt bleiben, ob die Reactionslosigkeit darauf beruht, dass das Eisen metallisch, als Elementarbestandtheil, darin enthalten ist, oder als Eisenoxyd, aber in einer eigenthümlich festen Verbindung. In den Pigmenten, die die Reaction geben, ist es entschieden als Eisenoxyd vorhanden. Kulenkampff **) meint zwar: „Endlich giebt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Eisenreaction, wie mir scheint, vorläufig noch gar keinen Aufschluss, weder über die Rolle, welche das Eisen bei der Pigmentbildung spielt, noch über die Natur der chemischen Verbindung, in der es an den Pigmenten haftet. Höchstens

*) Cf. meine Angaben, a. a. O. p. 44.

**) a. a. O. p. 24.

kann man sagen, dass sie eine weniger feste sei als die mit dem Hämoglobin. Dagegen ist kaum noch zu denken, sich in der Form von Eisen-Oxyd zu denken, wie man es Gethan zu haben scheint.“ (Gethan hat!) „Denn es würde auch wohl eintreten, wenn es etwa als Eisen gebunden wäre.“ Doch ist diese Bemerkung genügend überlegt. Würde erst während der Oxydation — und Eisenoxyd muss doch dazu vor — des Eisens stattfinden, so müsste erstens das Blutlaugensalz kräftiger wirken als das gelbe, da zu Oxydul entstände; ich habe aber schon am Schluss meiner ersten Mittheilung bemerkt, „in manchen Fällen“ das gelbe Blutlaugensalz wirksam war, war auch das rothe, letzteres zuweilen auch in grösserer Menge; aber es ist mir kein Fall vorgekommen, dass das Salz wirksam war bei Unwirksamkeit des gelben. Ich habe erst kürzlich wieder Gelegenheit gehabt, das hämorrhagisch entzündeten Cystenwand zu beobachten, das Pigment auf Ferridecyankalium kaum reagirte, cyankalium augenblicklich und stark. Zweitemal habe ich man während der Einwirkung des Reagens eine Gasentwicklung bemerken; ich habe dieselbe aber nur selten beobachtet und zwar wenn Kalksalze vorhanden waren, nicht H sondern CO_2 entwickelte; und eben so habe ich Kulenkampff betreffs einer Gasentwicklung bemerkt. „Conc. HCl wandelte die schwarzen Massen rasch um..... Stellenweise entwickelten sich dabei Gasblasen, einmal schossen am Rande des Schwarzen (Gypskrystalle) an. (Etwas Aehnliches beobachtet man ausserdem nur noch zweimal in anderen Organen).“ Wir nun an, dass das Eisen im Blutfarbstoff vorhanden ist, so dürfte es sich also bei der Oxydation zu körnigem Pigment um eine Oxydation handeln als Bedingung für die Bildung krystallinischer (Hämatoidins) dürften wir die Möglichkeit der Abtrennung des gebildeten Eisenoxyds anzusehen. Jedes reagirende körnige Pigment können wir also annehmen, dass es direct aus Blutfarbstoff entstanden ist,

führung eisenhaltiger Stoffe von aussen und Schwefeleisen-
bildung ausgeschlossen haben, und vorausgesetzt, dass nicht
auch das Melanin der Chorioidea und der melanotischen Ge-
schwülste gelegentlich eine ähnliche Umwandlung mit Frei-
werden von Eisenoxyd erfahren kann (wovon ich bisher
nichts beobachtet habe, obwohl ich darauf achtete). Jedes
nicht reagirende körnige Pigment möchte ich dagegen als
Blutfarbstoff, sondern entweder aus Gallen-
farbstoff (und damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus
Fetten, oder damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus
Bezeichnung autochthon entstanden ansehen. Diese letztere
zukommen, „autochthon“, um noch einmal darauf zurück-
auch das Verhältnisse betrachte ich nur als eine vorläufige, vor weiterer
achgewiesenen Vorgangs brauchbare; die Möglichkeit, dass
dann der Melanin einmal als Abkömmling des Hämoglobins
sein, als ein Modus der Umwandlung — ebenso wie ja auch der
Sich durch kannte der Gallenfarbstoffbildung — ein anderer
er für jene reactionsfähigen Blutpigmente, nament-
Virchow nachgewiesene.

XXXVII.

Einwirkung der salpetrigsauren Salze auf das Blut.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Gamgee folgendes
Proceed. Roy. Soc. 16, No. 102, p. 339).

Unter dem Einfluss salpetrigsaurer Salze färbt sich arte-
rielles Blut chocoladebraun. Gleichzeitig werden die Absorp-
tionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach und ein neuer
Absorptionsstreifen an derselben Stelle, wo der des sauren Hämatins
liegt, tritt auf. Zusatz von Ammoniak zu solchem Blut führt
die rothe Farbe wieder zurück und giebt Anlass zu einem
neuen Spectrum, in welchem die normalen Blutstreifen wieder
besser sichtbar sind, jedoch begleitet von einem schwachen
und verwachsenen Absorptionsstreifen im Orange. Daraus
schliesst der Vf., dass die durch das Ammoniak hervorgerufene
Änderung des optischen Verhaltens nicht auf einer Zer-
setzung des durch die Nitrite gebildeten Körpers beruhe,

denn bei Neutralisirung der ammoniakalischen Lösung kehrt das ursprüngliche Spectrum wieder. Wenn man ammon oder Eisenoxydullösung zu einem Blutpräparat, welches mit Nitriten behandelt war, so vermischt, so tritt Effect von deren Wirkung und die Flüssigkeit zeigt das Spectrum des oxydirten Blutfarbstoffs auch bei Absorption durch schluss atmosphärischer Luft. Die fortgesetzte Absorption durch reducirenden Substanz führt dann zur Reducirung des Blutfarbstoffs, welcher mit Luft geschüttelt wiederum das normale Blutspectrum darbietet. Es scheint demnach, dass der Blutfarbstoff nicht zersetzen, noch auch den Sauerstoff verbundenen Sauerstoff austreiben.

Das mit Nitriten behandelte Blut absorbiert Sauerstoff als das normale Blut.

Wenn mit Luft geschütteltes Blut mit Nitriten behandelt und hernach mit Kohlenoxyd eine Zeitlang gesättigt, so enthält das hierauf analysirte Gas keinen Sauerstoff. In diesen Versuchen bediente sich der Vf. Sprengers Sauerstoffsilberpumpe, mittelst deren beim Kochen im Vacuum Sauerstoff aus dem Blut innerhalb 25—30 Minuten zu entfernen war. Es zeigte sich, dass auf diese Weise das mit Nitriten behandelte Blut beim Kochen im Vacuo sehr viel Sauerstoff abgab und in dem Maasse weniger, je länger die Behandlung mit Nitriten stattgefunden hatte.

Obwohl das mit Nitriten behandelte Blut ein sehr grossen Belang sein Vermögen Sauerstoff zu absorbiren erlangt hat, behält es doch die Eigenschaft, Sauerstoff aus dem Blute, atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisiren, und reagirt auf Guajakpapier und entwickelt mit Wasser superoxyd Sauerstoff.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften des Blutes beruhen auf der Bildung von Verbindungen des Eisens mit Oxyhämoglobin. Diese Verbindungen besitzen, wie auch die des Silbernitrits, dieselbe Farbe, Krystallform und dasselbe Spectralverhalten. Der Vf. stellte dergleichen Verbindungen dar mit Natron-, Kali-, Silber- und Ammonium- und beobachtete, dass die Menge des mit Oxyd verbundenen Nitrits beträchtlich variirte.

Man kennt bis jetzt Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, welche untereinander isomorph sind. In jeder dieser Verbindungen hat augensichtlich das sauerstofffreie Hämoglobin je 1 Mol. der drei gebunden und die Verbindung mit Sauerstoff ist am meisten, die mit Stickoxyd am meisten beständig. Alle diese, besonders die Sauerstoffverbindung, stehen an der ersten Linie von chemischen und physikalischen Vereinigungen, was man so Molekularverbindungen zu nennen pflegt. Wie andere dieser Art schwanken sie in ihrer Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen und werden von Umständen beeinflusst, die keine Einwirkung auf wirklich chemische Verbindungen ausüben.

Dass ein Körper von so complicirter Molekularstructur wie Hämoglobin zahlreiche Anhaftungspunkte darbietet, um mit solchen Stoffen wie Nitriten zu verbinden, ist nicht verwunderlich, ebensowenig ist es auffallend, dass hier in anderen ähnlichen Fällen von Molekularverbindungen, denen der Salze mit Krystallwasser, des Zuckers mit Wasser, des Eiweisses mit Metalloxyden, der zusammengesetzten Ammoniake mit Jod etc. die Menge des zum Hämoglobin zugetretenen Stoffs innerhalb weiter Grenzen wechselt.

Die Versuche Hoppe-Seyler's und Preyer's, obwohl in einigen Punkten abweichend, scheinen zu beweisen, dass auch Cyanwasserstoff sich mit Oxyhämoglobin zu verbinden im Stande ist, und zwar zu einem isomorphen Körper, der jedoch ein anderes Spectralverhalten darbietet und keinen Sauerstoff zu absorbiren vermag. Dieser Körper scheint auch nicht atmosphärischen Sauerstoff ozonisiren zu können, was befremdlich ist, da die anderen Verbindungen mit Kohlenoxyd, Nitriten u. s. w. dies zu thun im Stande sind.

XXXVIII.

Ueber Tetraphosphorsäureamide.

Im Nachstehenden theilen wir die Angaben stone's über einige Amide mit, welche, so viel nur durch Einwirkung von Wasser auf die Amidophoroxychlorids entstehen (Journ. Chem. Soc. [2

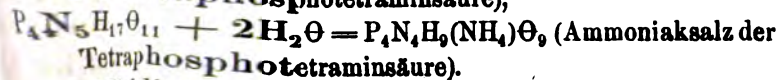
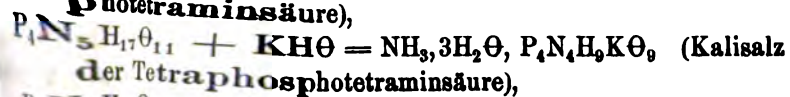
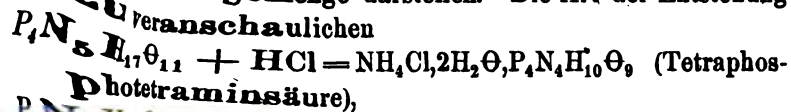
Die weisse Masse, welche durch Sättigung mit trockenem Ammoniakgas sich bildet, löst ein wenig Pyrophosphotriaminsäure vollständig. Alkohol fällt aus dieser Lösung bald eine klebrigkeit, bald eine halb feste, bald eine flockige Substanz. Diese enthält mehr als zwei verschiedene Verbindungen, die flüssige und die halbfeste Verbindung glaubt man die stimmte Formeln aufstellen zu können.

Die flüssige Verbindung, durch wiederholtes Waschen und Wiederfällen mittelst Weingeist gereinigt, Vacuo schwer von allem Wasser zu befreien, durch kochende Salzsäure in gewöhnliche Phosphorsäure Salmiak. Die Atome von P und N stehen in dem Verhältniss von 4 : 5, darum gebührt ihr die Formel P_4N_5 . Diese verbindet sich mit Ammoniak zu einer in Alkohol unlöslichen Flüssigkeit und giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, in denen jedoch immer weniger als 5 Atome N enthalten sind. Es scheinen daher die Elementarverbindungen weniger fest gebunden zu sein und da schon in der Lösung Ammoniakgeruch veranlassen, so lässt sich der Vf. sie als ein saures Ammoniumsalz von der Formel $P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$ ansehen zu dürfen.

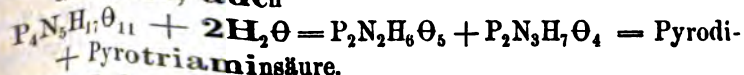
Als diese flüssige Säure ein Jahr lang ungestört gestanden, schossen Krystalle an, die das Ammoniumsalz der unbekannten Säure enthielten, aber beim Lösen in Wasser sich in gewöhnliches phosphorsaures Ammoniak veränderten.

Die feste Säure erhält man, wenn die flüssige Verbindung mit einem Metallsalz gefällt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen wird. Die flüssige Säure zerlegt wird. Aber zweckmässiger ist es, die flüssige Säure mit grossem Ueberschuss einer Miv

versetzen, mit Alkohol zu fällen und diese Operation so oft zu wiederholen, bis die flockige Substanz immer spärlicher in Wasser löslich und getrocknet ganz zerreiblich wird. Dieses ist ein Zersetzungsprocess, wie der erste, und liefert eine Verbindung von der Formel $P_4(NH_2)_4H_2O_9$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt sich diese Verbindung aus dem flüssigen Säuregemenge darstellen. Die Art der Entstehung ist so zu veranschaulichen



In Wirklichkeit finden aber auch secundäre Zersetzungen nebenher statt, z. B.



Das Endresultat ist wahrscheinlich das Zerfallen in Ammoniak und Pyrophosphorsäure, die durch Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht.

Die feste Tetraminsäure verbindet sich mit Basen und kann davon unverändert abgeschieden werden. Das Ammoniumsalz ist fest und durch Alkohol fällbar. Es scheint zweierlei Ammoniaksalze zu geben. Eben so zwei Silbersalze, von denen das eine weiss, das andere gelblich ist. Letzteres hat die Zusammensetzung $P_4N_4H_4Ag_6O_9$.

Eine in Wasser unlösliche Verbindung, vom Vf. *Tetraphosphopentazotsäure* genannt, entsteht, wenn Phosphoroxychlorid mit Ammoniak schnell gesättigt und eine Zeitlang über 200° C. erhitzt wird. Wasser hinterlässt alsdann die Verbindung $P_4N_5H_9O_7$, welche sowohl von selbst allmählich, als auch durch Kochen mit Wasser sofort in andere Aminsäuren zerlegt wird.

Von dieser Säure hat der Vf. das Ammoniumsalz,

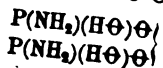
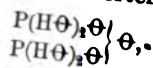
$P_3N_5H_8(NH_4)\Theta_7$, das Kaliumsalz, P_4N_5 Kupfer-, Blei- und Silbersalz untersucht, men nicht mit der Formel der Säure übereinaler oder schwach saurer Lösung gefäSilbersalz hat vielmehr die Formel $P_4N_4H_4$.

Die Tetraphosphopentazotsäure kann nicht wieder durch Säuren abgeschieden w sie sich in Tetramin- und Diaminsäure zerle

Schliesslich bemerkt der Vf., dass die U diese Verbindungen noch sehr unvollständig selbst zweifelhaft erscheine, ob die P_4N_5 en stanzen nicht Gemenge sind.

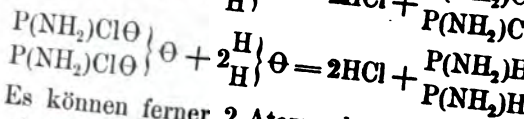
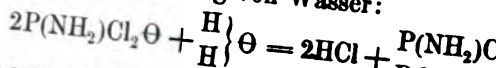
Die theoretischen Ableitungen versinnl folgender Weise.

Die früher erörterten Säuren haben die C

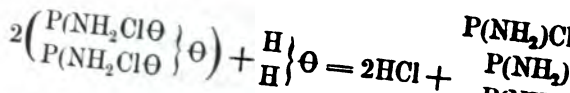


Pyrophosphorsäure Pyrophosphodiamin

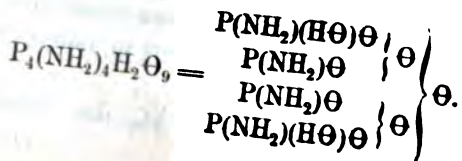
Letztere entsteht aus dem niedrigeren An phoroxychlorids durch zwei vielleicht gleichzeitig Processe bei Einwirkung von Wasser:



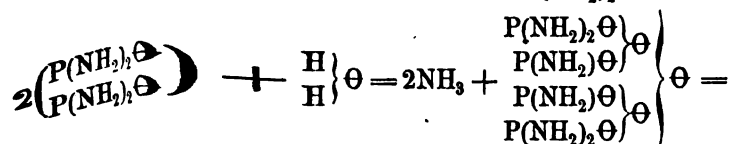
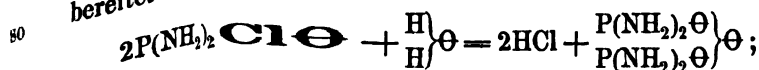
Es können ferner 2 Atome des niedrigeren sich mit Wasser so umsetzen:



und die letzte Verbindung giebt mit Wasser $2HCl$ u phosphotetraminsäure, d. h.



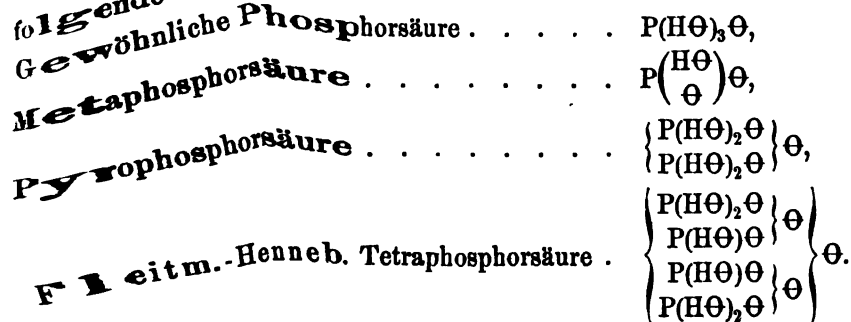
Letztere kann auch aus dem höher amidirten Oxychlorid
bereitet werden:



Hypothetisches Hexamid, welches durch Aufnahme von $2H_2\Theta$
in $P_4(NH_2)_4(NH_4)\Theta_9$ d. h. tetraphosphotetraminsaures Ammo-
nium übergeht. Diese Tetrasäure aber muss das 4. Amid der
Säure Fleitman's und Henneberg's $P_4(H\Theta)_8\Theta_7$ sein.

Aus dem Hexamid kann man ferner die Entstehung von
 $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$ ableiten, wenn man zu jedem Phosphoratom $H_2\Theta$
addirt, und die Entstehung von $P_4N_5H_9\Theta_7$, wenn man zum
Hexamid HCl addirt und von der Summe NH_4Cl abzieht.
Endlich geht $P_4N_5H_9\Theta_7$ durch Silbernitrat unter Entweichung
von NH_3 in die Verbindung $P_4(NH_4)Ag_2\Theta_7$ über.

Aus dem Bisherigen resultiren für die Phosphorsäuren
folgende rationelle Formeln:



XXXIX.

Ueber das Verschlucken von Gasen durch Metalle.

Die neueren Versuche Th. Graham's über diesen Gegen-
stand haben bemerkenswerthe Thatsachen zu Tage gefördert
(Proceed. Roy. Soc. 16, No. 103, p. 422).

Wenn eine Zinkplatte in verdünnter Schwefelsäure so verschluckt sie von dem an ihr frei werdenden Wasserstoff nichts, bringt man aber dazu ein dünnes Palladium und zwar in Berührung mit dem Zink, so saugt das Palladium bei 12° C. in 1 Stunde sein 173faches Volumen Wasserstoff in sich auf. Noch auffälliger wurde die Wirkung, wenn man Palladium zur negativen Elektrode einer zelligen Bunsen'schen Batterie mit angesetzter Zinkplatte machte; dann erschien in den ersten 20 Sekunden Wasserstoff und schliesslich hatte das Palladium sein 173faches Volum Wasserstoff aufgenommen.

Obwohl das Gas das Palladium ganz durchdringt, muss, so hat ersteres doch gar keine Neigung, aus dem Palladium zu entweichen, denn eine so beladene Palladiumplatte, die mit einem Tuch abgerieben und in ein luftleeres Vacuum geschmolzen, hatte nach 2 Monaten nicht einen Theil des abgegebenen, das Vacuum war vollständig geblieben und darüber wurden 333 Vol. abgegeben. Wenn man durch einen hohlen Palladiumcylinder, der als negative Elektrode diente, keine Spur Wasserstoff ins Vacuum entwich, man letzteres durch einen Sprengel'schen Apparat.

Augenscheinlich ist der verschluckte Wasserstoff das Gas mehr, wie man auch seinen physikalischen Zustand vorstellen möge.

Der absorbirte Wasserstoff wird leicht wieder abgegeben, sobald man dessen Stellung in der Zelle umkehrt, und an der Atmosphäre wird das Gas wieder frei, heiss in Folge der Oxydation des Wasserstoffes.

Platin nimmt in einer voltaischen Zelle sein 173faches Volum Wasserstoff auf und verliert es wieder auf die Weise wie Palladium, durch Hitze kurz unter 100° C. leicht durch Umkehrung in der Zelle.

Weiches Eisen nimmt in verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff auf und dieses entweicht selbst bei Rothgluth. Es lässt sich schliessen, dass die Kälte nicht vom Gas durchdrungen wird.

Positive Elektroden nehmen niemals Sauerstoff auf. Platinblech, welches als solche mehrere S

matte, gab beim Erhitzen im Vacuo eine Spur Kohlensäure, keinen Sauerstoff.

Die bekannte Eigenschaft des Platinschwamms, Wasserstoff zu entzünden, scheint nur vom Einfluss des Metalls auf den verschluckten Wasserstoff abzuhängen. Der Wasserstoff scheint polarisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich erhöht zu sein. Wenn man das Gasmolekül des Wasserstoffs als Association zweier Atome betrachtet, so ist es die Anziehung des Platins zum negativen Atome, welche letzteres an das Platin kettet, es ist die Tendenz zur Bildung eines Platinhydräts vorhanden. Demnach ist das Wasserstoffmolekül polarisirt, d. h. mit seinem positiven Atom nach auswärts gekehrt und dieses hat eine lebhaftere Affinität zum Sauerstoff. Allerdings sind die beiden Atome Wasserstoff untrennbar ein Molekül, aber man kann sich denken, dass ein solches weggenommenes Atom durch ein anderes von nebenliegenden Molekülen ersetzt wird. Man muss nur annehmen, dass ein Paar neben einanderliegender Wasserstoff-Moleküle zusammen auf ein einziges Molekül des äusseren Sauerstoffs wirken.

Auf ähnliche Weise erklärt sich die katalytische Wirkung des Platins gegen Alkohol, Aether u. s. w.

Das Schmiedeeisen enthält von seiner Bereitung her eine ziemliche Menge Kohlenoxyd verschluckt (es kann bis zu 4 Vol. aufnehmen, weit mehr als vom Wasserstoff). Befreit man es von diesem Gas und lässt durch ein Eisenrohr ins Vacuum Kohlenoxyd treten, so passirt durch das Rohr von 1,7 Mm. Dicke nicht merklich an Gas, bis die Temperatur die volle Rothgluth erreicht hat, dann gehen pro Minute 0,284 C.C. durch den Quadratmeter.

Palladiumschwamm nahm 655 Vol. Wasserstoff auf und gab nichts davon im Vacuo ab, bis die Temperatur nahe auf 100° gebracht wurde. Gehämmertes Palladium nahm ebenso viel auf. Am wirksamsten aber ist dieses Metall, wenn es aus seiner Chloridlösung (mit 1,6 p.C.) durch den Strom in Gestalt von compactem Metall gefällt wird. Eine einzige Zelle schlägt es in glänzenden Blättern auf dünnem Platindraht nieder, von welchem sie nach einiger Zeit abfallen.

Die dem Platin zugekehrte Seite ist weiss **metallisch**, die andere Seite matt dunkel wie Arsen. Solches Palladium hält keinen verschluckten Wasserstoff; erhitzt man es auf 100° in Wasserstoff und lässt es darin 1 Stunde stehen, so nimmt es 982,14 Vol. Gas (bei 11° C. und 756 mm Bar.) auf. Das ist die grösste Menge absorbirtes Gas. Palladium hatte (1,0020 Grm.) an Wasserstoff 100 Th. der Verbindung 99,277 Palladium und 0,723 Wasserstoff = 1 Aeq. Pd + 0,772 Aeq. H (Pd = 100). Der Vorstellung einer chemischen Verbindung zwischen Palladium und Wasserstoff steht mancherlei entgegen. Zunächst sieht man keine scheinbare Veränderung am Metall, wie andere Hydrogene. Man kann aus Palladium ein Hydrür bereiten, welches mit angesäuerte Sulfat desselben mit unterphosphoriger Natron fällt. Dieses Hydrür ist schwarz pulverförmig, wickelt schon bei 0° viel Wasserstoff, indem es das Palladiumpulver hinterlässt und was sehr auffällig ist, das Palladium enthält keinen verschluckten Wasserstoff. Palladium sorbirt auch nachmals in Wasserstoff erhitzt keine grössere Menge des letzteren.

Der Vf. neigt zu der Ansicht, dass dem Diffusionsvorgang des Wasserstoff durch eine Metallplatte stets die Diffusion des Gases oder Verschluckung des Gases vorangegangen sein muss. Die Schnelligkeit des Durchdringens steht nicht im Verhältniss zu dem verschluckten Gasvolum; sonst müsste es mehr bei niedriger als bei höherer Temperatur durchdringen bar sein.

Eine Mischung von gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Kohlensäure wurde durch ein Palladiumrohr mit einem leichten Durchmesser und 0,3 Mm. Wandstärke durchgelassen. Die Aussenfläche des Rohrs, die im Vacuo sich befand, wurde in Rothgluth 1017,54 C.C. reines Wasserstoff pro Quadratmeter Fläche durchschwitzen. Noch bei 265° C. der Durchgang durch ein Palladiumrohr von 1 Mm. Durchmesser einer dem Schmelzpunkt des Goldes nahen Temperatur, nämlich 3992,2 C.C. pro Minute und Quadratmeter, während bei 265° C. nur 327 C.C. pro Minute und Quadratmeter durchdringen. Bei demselben hohen Temperatur passirten nur 1,86 C.C.

pro Minute und Quadratmeter, d. h. $\frac{1}{20000}$ von der Wasserstoffmenge.

Eine Kautschuckplatte von 0,1 Mm. Dicke, die mit Wasserstoff imprägnirt ist, verliert das Gas gänzlich beim Aussetzen an die Luft auch nur während eines Augenblicks; eine Röhre von 2 Mm. Dicke, durch welche 1 Stunde lang Gase geleitet werden, hält von Wasserstoff 0,0113 Vol., von Kohlensäure 0,220 Vol. zurück. Dagegen geht der Wasserstoff schneller hindurch als die Kohlensäure, nämlich in dem Verhältniss von 1 Wasserstoff zu $2\frac{1}{2}$ Kohlensäure. Der Diffusionsunterschied dieser Gase ist aber 1 Kohlensäure: 4,7 Wasserstoff. Der schnelle Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck erklärt sich theilweis durch die Schnelligkeit, mit welcher das Gas an die eine Fläche des Blatts antritt und von der andern Fläche fortgeschafft wird vermittelt Gasdiffusion. Andererseits gehen beide Substanzen durch den Kautschuck vermöge ihrer Diffusion als Flüssigkeiten, und wenn man annimmt, flüssiger Wasserstoff habe ein ebenso viel mal grösseres Diffusionsvermögen gegenüber der flüssigen Kohlensäure, wie die Gase unter einander, so ist der rapide Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck leicht erklärt.

Diese flüssige Diffusion mag auch beim Durchgang des Wasserstoffs durch weiche Metalle wie Palladium in hoher Temperatur eine Rolle spielen.

Ausser für Wasserstoff und Kohlenoxyd scheinen die Metalle für andere Gase kein merkliches Durchdringungsvermögen zu besitzen.

XL.

Salpeterbildung in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens.

Ueber diesen Gegenstand theilt W. J. Palmer, ein Arzt in der bengalischen Armee, folgendes mit. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 318.)

Eine Menschenkaste, Sorawallahs genannt, macht es zu ihrem Lebensberuf, Salpeter zu sammeln und ihn theils zu

localem Gebrauch (Frostmischungen), theils zu verkaufen.

Der Sorawallah geht rings um das Dorf, schmalen oberflächlichen Abzugskanäle, welche in dem Erdwall herauskommen, der gewöhnlich um die Hütten und Kuhställe der Eingeborenen umgeben ist, einen dünnen schleierähnlichen krystallinen Niederschlag, oder auf dem schwarzen Rand jener kleinen Vertiefungen entdeckt, so weiss er, dass an oder nahe unter der ganzen Umgebung viel Salpeter vorhanden ist. Er schabt er eine ganz dünne Oberflächenschicht ab, und bringt sie zu seinem Manufacturplatz. Hier laugt er die Gefässen die Erde mit Wasser oder auch mit der Mutterlauge früherer Operationen aus, giesst die gesättigte Lauge in glisirte flache Thonschaalen und lässt sie in der Sonne und Sonnenstrahlen verdunsten. Die angeschoenen Salpeterkrystalle werden ein- oder zweimal umkratzt, die Mutterlauge weiter verdampft und daraus Krystalle gewonnen. Von Woche zu Woche, von Jahr zu Jahr, von Generation zu Generation sammelt der Sorawallah an dieser Stelle, und die Erzeugung von Salpeter findet dort statt, solange der Ort bewohnt ist, auch in abnehmender Menge. Einige Jahre, nachdem er verlassen ist, findet man zwischen jeder neuen Sammlung wechselt je nach den Localitäten und Jahreszeiten zwischen 10 und 20 mehr Tagen.

Der Salpeter findet sich in den von den Ebenen am weitesten entfernten Ebenen am reichlichsten. Hier steht der Boden aus einem sehr gleichförmigen, feinen oder Flusssand, welcher bis auf 200 Fuss Tiefe reicht, da mit dünnen Thonlagern (ehemaligen Flusssand) noch seltner mit sogenannten Kunkurs durchsetzt sind zerreibliche steinige Knoten, aus Sand, Kalk, von kohlensaurem Kalk umgeben, bestehend aus 15—70 p.C. CaC^*). Die Betten des Kunkurs

*) Die Kunkur-Lager sind die einzige steinigen Lagerstätten 100 Meilen längs des linken Gangesufers und die einzigen Lagerstätten von Kalk in den Ebenen Indiens. Es scheint, als ob ih-

zontaler Fläche 1 — 20 Fuss tief, sind 6 Zoll bis 4 Fuss dick, 1—4 Yard breit und erstrecken sich von 1 bis mehrere Meilen Länge. Nur wo diese Lager sich finden, und wo das Niveau der natürlichen Gewässer 20—40 Fuss unter der Bodenoberfläche steht, ist reichlich Salpeter vorhanden.

In dem Salpeter erzeugenden Indien fällt 8 Monate des Jahres kein Regen, in den anderen 4 Monaten herrschen tropische Gewitterstürme abwechselnd mit sengender Sonne. Der herabstürzende Regen schwemmt die Oberflächenschicht der Erde meist in benachbarte Ströme, aber etwas zieht sich in verschiedene Erdtiefe hinab, um nachher durch die Sonne wieder mit dem von ihm Gelösten an die Oberfläche zu kommen. Die grössere Menge Salpeter sammelt man in der Regenzeit, obwohl in dieser sehr viel fortgewaschen werden muss.

Diese Theile Indiens sind dichter bevölkert als England. Die Dörfer sind gross und bestehen fast nur aus Erdhütten, umgeben von einem Erdwall, der in der Regel die Wohnungen einer ganzen Familie (Onkel, Tanten sammt Zubehör) einschliesst. Die einzigen Abzugskanäle sind die oben erwähnten, und die einzigen darin abziehenden Flüssigkeiten sind Urin und das wenige überschüssige Wasser, was zum Trinken oder Küchengebrauch ins Haus gebracht war. Alles was gewaschen werden muss, bringt man zu einem benachbarten Fluss; aller gröbere Abgang wird in ein, schon beim Bau des Hauses angelegtes Erdloch geworfen. Excrementenverunreinigung kommt nicht vor, denn alle Familienglieder gehen täglich in der Morgendämmerung in die Gebüsche oder auf das Feld und düngen daselbst ihr Land, nur der Urin des übrigen Tages geht in den kleinen offenen Abzugskanal; Kuhdung wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und zum Brennen benutzt.

Die Abzugskanäle münden auf einem kleinen offenen Platz, wo die Flüssigkeit sich verbreitet und schnell von der Sonne aufgetrocknet wird. Hier wird auch die tägliche

der Anwesenheit eines mit kohlensaurem Kalk geschwängerten Wassers beruht, welches in der heissen Jahreszeit nach oben gesaugt wird, hier seine Kohlensäure verliert und den Kalk mit Sand verkittet absetzt.

Holzasche hingeworfen; die Abgänge von der Reinigung dieses Volks verschlingen gierig die Hunde ihr eigenes Vieh. Es ist also nur der Harnstoff, welcher unter Mitwirkung des Kalks und Chloride Salpeterausbeute liefert. Das zuerst entdeckte Nitrat wird wahrscheinlich durch die Pottasche und das gebildete Kalisalz durch Verdunstung abgetrennt, die flüchtige Salzsäure durch eine saure Flüssigkeit abgetrennt. Das Kochsalz kommt wohl aus dem Urin.

Der Vf. schliesst mit den Worten:

Es giebt keine bekannte andere Quelle der Salpetersäure. Derselbe wird nur in und um bevölkerten Dörfern und an demselben Ort, so lange dieselben bewohnt sind, gefunden.

Der Bildungsprocess des Salpeters wird in einigen indischen Gefängnissen nachgeahmt, wo die Kosten der Urinfortschaffung zu ersparen, eine Aufnahme desselben ausgespart hat. Man wirft die Holzasche darauf und der gewonnene Salpeter wird abgewaschen. Die Gewinnungskosten.

XLI.

Untersuchung der Nullabergart

Dieses eigenthümliche Gestein, welches im Gneiss Schwedens, im Kirchspiel Ostmark (Wien) vorkommt und von Igelström genauer beschrieben ist, hat Ekman einer chemischen Untersuchung unterzogen. Die Hauptresultate wir nachstehend mittheilen (Oesterr. Föhrh. 1868, 25, p. 123).

Die Nullabergart besteht überwiegend aus Feldspathkörnern, durchmengt mit einem organischen steinkohlenähnlichen Stoff, wechsellagernd mit kohlensauren Kalks, ein wenig Glimmer und einer artigen Substanz, mit welcher Spuren von p...

*) In diesen Worten hat der Vf. offenbar nur die Verhältnisse verstanden, nicht auch das Vorkommen des Salpeters in Ceylons etc., was ihm ja nicht unbekannt sein kann.

Chlorverbindungen und einer grossen Zahl Metalloxyden **gesellschaftet sind.**

Die Farbe des Gesteins ist dunkelgrau bis schwarz, denn die an und für sich farblosen Feldspathkörner sind so dicht mit dem organischen Stoff übersiebt, dass ihre Farbe verdeckt wird. Der organische kohlenähnliche Stoff tritt oft in so grossen glänzenden schwarzen Punkten auf, dass er für das unbewaffnete Auge erkennbar ist, bisweilen aber nur in sehr feinen. Dieses Gemenge ist von gröberen Feldspathpartikeln durchzogen, die mehr oder minder deutlich parallel gelagert sind und als hellere Streifen auf frischem Bruch sich zu erkennen geben.

Der kohlensaure Kalk ist in den runden weissen erbsengrossen Körnern, die aus Feldspath und ihm bestehen, enthalten und diese Körner durchsetzen einen Theil der Stufen. Er findet sich aber auch unkenntlich in dem dunklen Gestein.

Der Glimmer von lichter Farbe ist überall spärlich vertheilt und kommt erst beim Schlämmen deutlich zum Vorschein.

Die humusartige Substanz durchtränkt das Gestein, wird aber auch hier und da in haselnussgrossen Absonderungen angetroffen.

Sämmtliches Gestein ist so porös, dass es aufgespritztes Wasser sofort einsaugt und kann durchschnittlich leicht zermalmt werden.

Der Gehalt verschiedener Proben schwankte im kohlensauren Kalk zwischen 0,00 und 14,3 p.C. und in dem organischen Stoff zwischen 5,44 und 10,67 p.C.

Beispielsweise hatten zwei Proben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Organische Substanz . . .	7,1	9,1
Kohlensaurer Kalk . . .	2,6	0,0
Kieselerde	58,7	59,3
Thonerde	17,7	17,9
Eisenoxyd	0,4	
Kalkerde	0,2	0,3
Talkerde	0,2	0,1
Kali	13,1	14,4
Natron	1,0	0,6

Daraus ergibt sich als wesentlicher Bestandtheil die Feldspathische Klasse. Ueberdies hat der Vf. den Feldspathbestand aus dem Gestein dargestellt und darin

Kali	1,1
Natron	0,6
Kupferoxyd, Magnesia	0,8
Kalkerde	0,6
Thonerde	1,1
Eisenoxyd	0,6
Unlösliches und Titansäure	0,6
Kieselsäure	6,4

Der *kohlenähnliche Stoff*, welchen der Vf. aus den Schlamm- und Schlammproben in möglichst reinem Zustande untersuchte, bildete ein staubfeines blauschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen weder schmolz noch sinterte, sondern einen schwachen kohligen Geruch entwickelte und eine schwache Kohle hinterliess. Ganz eingäschert hinterliess es im besten Fall 3,45 p.C. Asche, die zum grössten Theile aus Feldspathfragmenten bestand.

Das spec. Gew. dieser kohlenähnlichen Asche (3,16 p.C. Aschengehalt) war = 1,301 und sie hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	88,74
Wasserstoff	5,46
Stickstoff	0,67
Schwefel	0,81
Sauerstoff	4,32
Daneben etwa 0,2 p.C. Chlor.	

Die Asche einer Probe, welche davon 3,16 p.C. bestand, bestand in folgendem:

Mineralbruchatthe	0,1
Kieselsäure	0,1
Durch Schwefelwasserstoff fällbare Oxyde	0,1
Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure	0,1
Gyps	0,1
Kalkerde	0,1
Magnesia, Kali, Natron	0,1

Bei der trockenen Destillation gab der kohlenähnliche Stoff 25 p.C. flüchtige Producte, davon 11,2 p.C. ein gelbes neutrales leichtes Oel und ein stinkendes gasförmiges Wasser. 1 Grm. lieferte 261—316 C.C.

Vergleicht man das Verhalten des kohlenähnlichen Stoffs mit dem verschiedener Steinkohlen, so wird man die grösste Aehnlichkeit in quantitativer Beziehung mit manchen derselben wahrnehmen. Durch Chloroform, Weingeist und Aether liessen sich 1—1½ p.C. ölige Substanzen ausziehen, von denen die durch Aether gewonnene aus 84,57 C, 12,63 H und 2,80 O bestand.

Die hauptsächlichste Menge der Kohle ist unlöslich in Kalilauge, nur etwa 5 p.C. einer humusähnlichen Substanz wurden ausgezogen.

Den humusähnlichen Stoff aus dem Gestein gewann der Vt, indem er eine grössere Quantität, die zuvor mit Aether ausgezogen war, mit schwacher Sodalösung in gelinder Wärme behandelte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällte schwarzbraune Substanz wurde ausgewaschen und ging, als die Salze entfernt waren, theilweise wieder in Lösung. Es wurde daher die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich grossentheils zu schwarzbrauner undurchsichtiger Flüssigkeit löste und diese Lösung benutzt, um theils die Huminsäure durch wenig Salzsäure daraus niederzuschlagen, theils durch Zusatz von essigsauerm Kupferoxyd und Essigsäure das unlösliche Kupferoxydsalz darzustellen.

Die beiden Fällungen waren getrocknet spröde, schwarze Massen. Die Säure enthielt etwa 9 p.C. Wasser und bestand, wasserfrei und aschenfrei berechnet aus:

Kohlenstoff	69,11
Wasserstoff	2,73
Sauerstoff	28,16

was zwar nahe mit Mulder's Daten für Huminsäure, $C_{40}H_{12}O_{12}$, übereinstimmt, aber auf Grund des geringeren Wasserstoffgehalts vielmehr zur Formel $C_{42}H_{10}O_{12}$, für das Kupfersalz $Cu_3C_{42}H_7O_9$, führt. Doch sind dies nur annähernde Zahlen, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Stickstoff war nicht darin.

Das Kupfersalz enthielt 25,6 p.C. Kupferoxyd.

Die wässrige Lösung der Säure wurde leicht vollständig durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure, dagegen

durch deren Salze, wie durch die meisten fällt. Selbst grosser Ueberschuss von Ka fällt die Säure.

Frisch gefällt löst sich die Humussäure und 90procentigem Weingeist, getrocknet

Die in abgesonderter Lagerung von aufgefundenen humusähnlichen Substanzen, schwarzen runden nussgrossen Stücken mit dem Namen *Huminit*. Beim Erhitzen Wasser von schwach alkalischer Reaction glimmte sie und hinterliess schwach gelb

Das spec. Gew. war = 1,648 1,625 hielt lufttrocken viel Wasser, wovon er 12,8 p.C., bei 110° 21 p.C. abgab, und grösstentheils wieder aufnahm. Im Ganzen nehmen, dass bei genauer Trocknung 22,74 p.C. beträgt.

Der Huminit enthielt etwa 0,4 p.C. als Aschenbestandtheile und ausserdem

Asche	1
Wasser	2
Kohlenstoff	4
Wasserstoff	
Stickstoff	
Sauerstoff	1

Die Asche hatte eine eigenthümliche Sie reagirte alkalisch und gab an Wasser und etwas Alkali ab. Der Rückstand Salzsäure unter Abscheidung von Eisen (etwa 2 p.C.). Ausserdem fand man Cer Uranoxyd (circa 2 p.C.), Bleioxyd (0,2), Eisenoxyd (1 p.C.); die Thonerde betrug erde circa $\frac{1}{5}$ vom Gewicht der Asche, der erde und etwa 3 p.C. Kali und Natr Bestandtheile der Asche reichen nicht die Alkaliën und des Kalks aus, Kohle vorhanden.

Verdünnte Säuren entziehen dem die Basen, namentlich die Thonerde, und

schliessen, dass die organischen Bestandtheile die Säuren für die Basen ausmachen. Trotz alledem sind diese organischen Bestandtheile wesentlich indifferenter Natur, denn man kann durch Behandlung mit Salpetersäure und nachher mit Kalilauge nur wenig davon ausziehen.

Die grobgesiebte kohlenarme Bergart gab an verdünnte Salpetersäure hauptsächlich Thonerde, Kalk und Eisen ab, daneben aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Mangan und Cer, ausserdem Kieselerde, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Yttererde, Magnesia und Alkalien. Alle diese Basen konnten nicht an Humussäure gebunden sein, dazu reichte deren Menge nicht aus, aber als welche Verbindungen sie anwesend waren, lässt sich nicht feststellen.

XLII.

Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. t. 66, p. 624.)

Die in der Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch gegenseitige und unmittelbare Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Aethylen, Benzol etc. aufeinander gebildet. Ich habe dies allgemein durch entscheidende glatte Reactionen festgestellt, bei denen ich freie Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei aufeinander einwirken liess. Ich habe z. B. gefunden, dass bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Acetylen sich durch Vereinigung von 3 Mol. allmählich in Benzol umwandelt:



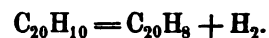
Das Benzol wirkt wiederum auf Acetylen, wie auf Aethylen, um Styrolen zu bilden:



Styrolen vereinigt sich mit dem Acetylen zunächst zu Naphtalinwasserstoff, dessen Bestehen vorübergehend ist:



und bildet als Endproduct Naphtalin selbstständigeren Körper:



Naphtalin wirkt noch auf freies Acetylen und giebt zur Entstehung von Acenaphten Veranlassung. Die schönsten vielleicht von allen Kohlenwasserstoffen, die man aus Acetylen darstellen kann, sind die kohlentheers,



Und so weiter.

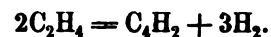
Jede dieser Reactionen habe ich einzeln untersucht. Ich finde sie alle statt bei unmittelbarer Einwirkung der Kohlenwasserstoffe aufeinander.

Wenn dies sich so verhält, wenn die geschilderten unmittelbaren Wirkungen der Kohlenwasserstoffe aufeinander sich mit derselben Nothwendigkeit äussern, wie die entsprechenden Reactionen in der anorganischen Chemie, so lässt sich daraus: überall, wo Acetylen bei Rothgluth in Gegenwart der Kohlenwasserstoffe in manchen man dieselbe Reihe von Reactionen erhalten, welche man bei der Kohlenwasserstoffe beobachten, welche man gezählt habe.

Ich habe es für nützlich gehalten, diese Versuche mit Kohlenwasserstoffen zu begründen, die die regelmässigsten Reactionen Acetylen liefern. Ich beginne mit Aethylen, welches durch einfachen Verlust von Acetylen erzeugt:



und Sumpfgas, welches durch regelmässige Zersetzung von Acetylen bildet:



I. Ich liess zu dem Zweck reines und trockenes Sumpfgas durch eine rothglühende Porcellanröhre geleiten, um Vermeidung zu hoher Temperatur. Wenn man rauchende Salpetersäure leitet, welche die Benzol-Verbindung sorbirt, so genügt es, einige Liter Aethylen durch die Röhre zu leiten, um mit vollständiger Sicherheit Benzol nachzuweisen. Zu diesem Zweck schlägt man das gebildete Benzol in Wasser nieder und sammelt es, indem man die Röhre mit ein wenig Aether schüttelt. Dann de-

Vertreibung des Aethers aus einer kleinen Retorte, und fügt darauf Eisenfeile und Essigsäure hinzu. Man destillirt vorsichtig, neutralisirt das Destillat mit ein wenig Kalk und kann dann mit Chlorkalk die ausgezeichnete blaue Farbe hervorbringen, welche das Anilin charakterisirt. Sie bildet sich mit solcher Stärke durch die in der Hitze entstehenden Producte des Aethylens, dass es genügen würde, 100 C.C. dieses Gases und vielleicht noch weniger zu zersetzen, um die Reactionen des Benzols zu erhalten.

Ich glaubte jedoch den Versuch in grösserem Maasse wiederholen zu müssen, um das Benzol selbst und womöglich auch die anderen entstehenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren. Ich leitete die Gase durch eine abgekühlte U-förmige Röhre, welche durch eine verticale, unten in der Mitte der Röhre angebrachte Tubulatur mit einem kleinen Recipienten verbunden war. Ich condensirte so einen Theil einer öligen Flüssigkeit, welche ich der Reinigung unterwarf und aus welcher ich folgende Körper darstellte:

1) Flüssiges und reines Benzol, $C_{12}H_6$, welches leicht an seinen Eigenschaften erkannt wird.

2) Reines Styrolen, $C_{10}H_8$. Ich habe diesen Kohlenwasserstoff erkannt an seinem Verhalten, seinem Geruch, seinem Siedepunkt (gegen 145°), seinen raschen Umwandlungen in Polymere in Berührung mit Jod und Schwefelsäure und endlich vorzüglich durch die Bildung einer krystallisirten Jodverbindung, welche aus dem Styrolen entsteht, wenn man es mit einer wässerigen und concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium behandelt. Die Krystallform dieses Jodäthers unter dem Mikroskop betrachtet, und seine plötzliche Umwandlung in Jod und Polystyrolen, im Verlauf einiger Stunden, sind sehr charakteristisch, denn alle diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich nur am Styrolen und zwar an sehr reinem. Ich habe also das Styrolen nachgewiesen, welches sich auf Kosten des Aethylens gebildet hat. Bei dieser Zersetzung ist seine Menge geringer als die des Benzols.

Das Styrolen und Benzol sind die einzigen über 200° C. flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche in erheblicher Menge entstehen, und dies bestätigt die Regelmässigkeit der Be-

ziehungen, welche zwischen dem zersetzten und daraus sich bildenden Producten bestehen.

3) Gegen 200° C. und darüber destillirte Flüssigkeiten, welche sich rasch krystallisirten, glaube ich, dass die flüchtigsten dieser Flüssigkeiten Kohlenwasserstoffhydrür bestehen, dessen Geruch und Flammfarbe ich kenne, aber ich kenne bis jetzt keine geeigneten Methoden, kleine Quantitäten dieses Kohlenwasserstoffhydrürs zu erhalten, und seine Bildung ist desshalb kein gewöhnliches Factum. Im Gegentheile, es ist leicht zu bemerken, dass die flüchtigsten Theile condensirten Krystalle ausfallen. Derselbe Kohlenwasserstoff zeigt sich durch sein Aussehen und seine gewöhnliche Flamme in dem Vorstoss, welcher von dem Gas durch die Zersetzung durchstrichen wird. Ich berufe mich auf die Beobachtung, dass Magnus schon vor langer Zeit Kohlenwasserstoffhydrür bei der Zersetzung des Aethylens

II. Ich komme jetzt zur Zersetzung, welche das Gas bei Rothgluth erleidet. Bei derselben entsteht Acetylen, wie ich schon vor sieben Jahren beobachtet hat, jedoch in geringerer Menge, als aus Aethylen.

Das Benzol entsteht ebenfalls, wovon ich mich überzeugen kann, indem man einige Liter Aethylen in eine rothglühende Röhre und dann in rauchende Salpetersäure leitet. Ich habe so nach und nach erhalten Anilin und die schöne blaue Farbe, welche Benzol auszeichnet.

Endlich verdichtet sich Naphtalin mit seinen Eigenschaften in dem Vorstoss, gegen die Beobachtungen, welche ich schon vor Jahren über die Zersetzung des Sumpfgases veröffentlichte.

Das Resultat meiner Versuche ist kurzgefasst:

Die Entstehung des Acetylen, C_2H_2 , bei der Zersetzung in der Hitze, veranlasst die Bildung einer gewissen Menge Benzol, $C_{12}H_6$, bei der merer Condensation. Durch Zusammentreffen des Acetylen bei Rothgluth ist die Bildung des

edingt. Die **E**ntstehung des Naphtalins folgt ihrerseits aus der gegenseitigen Wirkung des Acetylens und Styrolens, der auf eine complicirtere Weise des Benzols und Acetylens.

Diese fast **a**llgemeine Bildung des Naphtalins, welche schon von so vielen Beobachtern wahrgenommen, ist zuerst erkannt worden, weil der Kohlenwasserstoff krystallisirt und ganz charakteristische Eigenschaften besitzt; aber sie war bis jetzt ohne Erklärung geblieben, weil man die nicht weniger allgemeine Bildung des Benzols und vorzüglich die Gegenwart und unmittelbare Wirkung des Acetylens übersehen hatte.

XLIII.

Einwirkung des Unterchlorigsäurehydrats auf Terpentinöl und Campher.

H. C. C. Wheeler ist durch Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Terpentinöl und Campher zu folgenden Resultaten gelangt. (Compt. rend. t. 65, p. 1046.)

I. Terpentinöl.

Wenn man zu einer mässig concentrirten Lösung von unterchloriger Säure Terpentinöl bringt, nimmt dieses eine gelbe Farbe an, wird schwerer und bildet am Boden des Gefasses eine klebrige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein Gemisch von zwei- und dreifach gechlortem Terpentinöl ist. Das Wasser enthält einen andern, bei der Reaction entstandenen Körper, den man durch Schütteln mit Aether und nachherige Destillation rein erhalten kann. Derselbe stellt einen neutralen, syrupartigen, gelben, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslichen Körper dar, dem die Zusammensetzung eines Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, zukommt.

Er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, indem er dann Salzsäure abgibt. Salpetersäure verwandelt ihn in eine harzige Masse. In ätherischer Lösung einige Tage mit me-

tallischem Natrium behandelt, giebt er eine die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ zu besitzen wegen der geringen Ausbeute nicht weiter den konnte.

II. Campher.

Einfachchlorcampher. Giebt man zu einer concentrirten Lösung von unterchloriger Säure Campher, so wird er flüssig, sinkt zu Boden. Nach einiger Zeit erhält man ein Product, welches dem Campher gleicht. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt, stellt es Einfachchlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$, welcher sich nach der Gleichung

$$C_{10}H_{16}O + ClHO = C_{10}H_{15}ClO + H_2O$$

Der Einfachchlorcampher ist ein weisser, körniger Körper, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei $95^\circ C.$ und zersetzt sich bei $120^\circ C.$ in Bildung von Salzsäure. Geruch und Geschmack des Camphers ähnlich. Salpetersäure greift ihn an. In concentrirter Schwefelsäure ist er löslich und damit unter Aufnahme von Wasser. Seine Lösung giebt in der Siedhitze mit salpetriger Säure einen Niederschlag von Chlorsilber. Bei 120° C. mit Natrium behandelt giebt er ein Salz und ein flüchtiges Derivat.

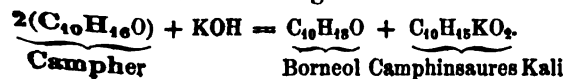
Oxycampher. Der einfach gechlorte Campher wird in alkoholischer Kalilösung bei $80^\circ C.$ wahren über längere Zeit behandelt, mehrere Producte, welche kein Campher sind. Es konnte nur eins, der Oxycampher, durch Umlösen aus Wasser aus der alkoholischen Lösung und nach Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ und bildet nach der Gleichung:



Der Oxycampher krystallisirt in weissen, rhombischen Blättchen, unlöslich in Wasser, welche bei $120^\circ C.$ schmelzen. Er lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Die Wasserdämpfe flüchtig. Sein Geruch

gleichen denen des Camphers. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind von grosser Schönheit.

Der Oxycampher ist isomer mit der von Berthelot durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Campher in zugeschmolzenen Röhren bei 180° C. erhaltenen Camphinsäure. Da keine Analyse derselben bekannt war, hat der Vf. den Versuch wiederholt, und ausser Borneol einen halbflüssigen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Camphinsäure besitzt. Die Formel derselben ist: $C_{10}H_{16}O_2$, und bildet sie sich nach der Gleichung:



XLIV.

Neue Verbindungen des Orcins.

Orcin verbindet sich nach V. de Luynes (Compt. rend. t. 67, p. 656) direct mit der Pikrinsäure zu einer wohl charakterisirten chemischen Verbindung. Um dieselbe zu erhalten bringt man Pikrinsäure mit einer zu ihrer Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser zum Sieden und fügt nach und nach Orcin zu. Dasselbe löst sich, indem es in der Flüssigkeit eine rothe Färbung hervorbringt und unter allmählichem Verschwinden der Pikrinsäure. Auf 20 Grm. Pikrinsäure und 100 Grm. Wasser wendet man 12—14 Grm. Orcin an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle ab, welche in Farbe dem doppeltchromsauren Kali gleichen. Dieselben werden, im leeren Raum getrocknet, gelb, und sind sehr zerfliesslich an der Luft. Sie sind löslich in Alkohol und Aether und werden von Benzol zersetzt, welches nur die Pikrinsäure löst. Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen sie und verbrennen mit ähnlicher Flamme, wie die Nitrokörper. Die Analyse giebt folgende Formel:



Sie enthalten also gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Orcin.

Die wässrige Lösung färbt Seide w
man könnte vielleicht durch Orcin die A
säure in Wasser erleichtern.

Pyrogallussäure giebt unter denselb
Orcin eine ähnliche Verbindung, welche
krystallisirt.

Ausser diesen Verbindungen besch
kurz solche des Orcins mit Nicotin,
Aethylenoxyd.

Die erste bildet sich beim Mischen
von Nicotin und Orcin, und scheidet sic
Tröpfchen auf dem Boden des Gefässes
im Ueberschuss von Nicotin.

Die Verbindung mit Chlornatrium e
menbringen einer concentrirten Lösung
schüssigem Kochsalz. Es bildet sich ei
nischer Niederschlag, welcher jedoch nu
unzersetzt bleibt, weshalb die Analysen
menden Resultate gaben.

Die dritte Verbindung erhält man
Orcin in eine mit Aethylenoxyd gefäll
Orcin absorbirt mehr als 400 C.C. des
chem Druck und Temperatur. In Berühru
Natrium wird alles Gas in Freiheit gese

XLV.

Notizen.

1) Reduction der Kohlensäure zu

Auf Veranlassung Kolbe's hat Dr.
Versuche zur Reduction der Kohlensäur
gestellt und zwar mit Erfolg. (Ann. d. C
p. 140.)

In einem Kölbchen vertheilt man
unter frisch ausgeglühten Quarzsand, e
Kochhitze des Quecksilbers und leitet ei

Kohlensäure ein. Der silberglänzende halbfüssige Brei läuft anfänglich purpurroth an und wird nach einigen Stunden ungel pulverig. Selbstverständlich darf man nicht zu stark erhitzen, sonst wird das oxalsaure Natron zerstört.

Die erkaltete Masse breitet man behufs Oxydation des überschüssigen Natrons auf flache Teller aus, zieht hierauf mit Wasser aus und füllt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium. Der Niederschlag wird durch Lösen in Salzsäure, Filtriren und Abdampfen mit Ammoniak schneeweiss erhalten. Aus 60 Grm. Natrium 6 Grm. Kalkoxalat. 2procentiges Kaliumamalgam auf dieselbe Weise, absorbirt rasch die Kohlensäure und giebt eben- falls eine reiche Ausbeute an oxalsaurem Salz.

2) Künstliche Bildung von Harnstoff.

Ausgehend auf der Idee, dass Harnstoff das Amid der Carbaminsäure sei, $N\left\{\begin{matrix} C_2O_2H_2N \\ H_2 \end{matrix}\right.$, hat Kolbe durch Basarow Versuche anstellen lassen, ob die Bildung des Harnstoffs durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak oder dem Sesquicarbonat gelingt. In der That erhält man auf beide Arten beim Erhitzen auf 140° in zugeschmolzenen Röhren Harnstoff. Die Ausbeute aus dem Sesquicarbonat, welches man als Bicarbonat + carbaminsaures Ammoniak ansehen kann, war reichlicher als aus dem Carbamate. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 142.)

3) Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten Aurinkuchen.

Mit der Absicht, Pigmente für die Oelmalerei und künstlerische Zwecke aufzusuchen, hat A. Adriani den sogenannten Aurinkuchen verschiedener Behandlung unterworfen, ohne es zu können, wie weit derselbe nicht reine Rosolsäure war. In den Haupteigenschaften trug er die Merkmale der Rosolsäure (Chem. News 1868, No. 449, p. 17). Obwohl nun der Vf. das sich vorgesteckte Ziel nicht er-

Die wässrige Lösung färbt Seide, man könnte vielleicht durch Orcin säure in Wasser erleichtern.

Pyrogallussäure giebt mit Orcin eine ähnliche Verbindung krystallisirt.

Ausser diesen Verbindungen kurz solche des Orcins, Aethylenoxyd.

Die erste Verbindung, die von Nicotin und Aethylenoxyd, der Trocknet glänzend. Lösung von Knochenerde giebt im Ueberschuss Aurin einen hell-scharlachrothen Niederschlag.

Die Verbindung sieht schön aus, aber nicht gut menbrant.

Mit Barytwasser gelöstes Aurin giebt bei Zugabe von Schwefelsäure ein nach dem Trocknen ein rothes Pigment.

Zinkvitriol mit Kalilösung von Aurin giebt einen rosenrothen, mit Potaschenlösung einen dunklen Schlag.

Einen prächtig hell-scharlachrothen Niederschlag, wenn Aurin mit Kalkwasser (klarem) versetzt wird, das Filtrat Kohlensäuregas geleitet wird.

Alle diese Pigmente verlieren an Schärfe, wenn sie bei 100° getrocknet werden, man muss sie frisch trocknen.

Mit Oel lassen sie sich alle nicht an, starker Gummi- oder Eiweisslösung mögen sie nicht löslich sein zur Färbung von Tapeten, Spielzeugen.

In kohlensaurer Kalilösung könnte das Aurin eine treffliche rothe Tinte dienen, wenn der Niederschlag nicht so vergänglich wäre.

4) Ueber die bei der Zuckerraffinierung gebrauchte Knochenkohle

theilt V. Wallace einige Beobachtungen mit (1868, No. 442, p. 249.)

Raffinerien werden jährlich etwa 5000 sein und 1500 aufgefrischt werden, zu verschiedenen Material dient. Am gesammelten Knochen, demnächst Saladeras aus Brasilien und von alten Schlachtfeldern. langsames Brennen, bei

Notizen.
versteht halbmaße bei Haut
nach einigen Stunden
man nicht zu stark
an der
auf

ist in der besten Knochenkohle
; an Wasser enthält die käufliche
Den Stickstoffgehalt fand der Vf. 1,55 p.C.
menge von 8,5 aus Hausknochen bereiteter Kohle,
9 aus fremden Knochen dargestellter Kohle. Alte
Knochenkohle enthielt nur 0,3—0,55 N auf 15—17 Kohle-
masse. Neue Knochenkohle enthält stets Spuren von Am-
moniak, bisweilen in Form von Schwefelammon, ferner (wenn
sie überbrannt ist) Schwefelcalcium und brennbare Gase, die
oft mit der Luft der Cisterne explosive Gasgemenge bilden.
Die Sulfurete des Ammons und Calciums sollen den Zucker-
lösungen sehr schädlich sein.

Eine Tonne neuer und trockener Knochenkohle nimmt
den Raum von 48—50 C.-F. ein, eine Tonne alter nur den
Raum von 40, 35, 30, selbst 28 C.-F., aber das absolute spec.
Gew. neuer und alter Kohle weicht wenig von einander ab.
Diese Vermehrung des relativen spec. Gew. bei öfters wieder-
belebter Kohle setzt der Vf. besonders auf Rechnung der
Porenverminderung der Kohle, welche in Folge der Aggluti-
nation der Phosphatpartikeln während des Brennens eintritt.
Frische neue Kohle kann 80—100 p.C. Wasser aufnehmen
und wird mit 20 p.C. Wasser kaum merklich feucht, alte
Kohle nimmt 30—45 p.C. Wasser auf und wird schon durch
5 p.C. Wasser merklich feucht. Da nach dem Gebrauch die
Kohle (beim Beleben) ihren Kohlenstoff von 8—9 auf 14—15
vermehrt und dadurch ihre Porosität vermindert, so waschen
die Clyde-Raffinerien vor der Belegung ihre Kohlen mit
heissem Wasser aus.

Die Kohle absorbirt von den verschiedenen anwesenden
Salzen namentlich Gyps, und dieser ist besonders gefährlich;

um ihn zu entfernen wäscht man die zu belebte Kohle in schwachem Zuckerwasser. Von den organischen Stoffen absorbiert sie leicht Gummi und Eiweiss, und die meisten anderen Stoffen.

Der kohlensaure Kalk in der Knochenkohle wird durch die zur Absättigung der fast immer anwesenden Kohlensäure bei 2 1/2 p.C. fällt riskirt man stets sich zu verheissen. Die Kohle hat auf die von ihr absorbirten organischen Stoffen einen sehr oxydirenden Einfluss und die entstehenden Salze welche in die Waschwässer gerathen, führen zur Zersetzung des zersetzten Schwefelcalciums, gelöstes Eisen oxydirt sich und verderben die Zuckersäfte, in welchen sie sich befinden. Um dies zu verhüten, hält der Vf. die Kohle in einem Wasser, in dem die Zuckersäfte sich darin befinden, auf 65° C. erhitzt. Die Gährung verhindert wird, dann wäscht er die Kohle in dem Wasser vollständig aus.

5) Chlorzink-Ammoniak.

Zu den bis jetzt bekannten 3 Verbindungen des Zinks mit Ammoniak fügt E. Divers noch eine hinzu, welche auf folgende Art gewonnen wird (Chem. News, 1861, p. 13).

Man trägt festes Chlorzink nach und nach in eine Ammoniakflüssigkeit ein, indem man das Gefäss schüttelt und mit kaltem Wasser abkühlt, bis ein Ueberschuss an Ammoniakgas ein, kühlt ab und löst den durch das Gas gebildeten krystallinischen Niederschlag in gelinder Wärme in dem gepfropften Gefäss wieder auf. Beim nachträglichen Ueberschuss schiessen dann grosse Krystalle von der Oberfläche ab, welche reguläre Oktaëder und so zerfressene Flächen wie die bekannten treppenförmigen Krystalle von Ammoniumchlorid.

Die Verbindung besteht, soweit ihre Elementarbestimmung genaue Bestimmung zuliessen, aus $2\text{ZnCl} + 3\text{NH}_3$ giebt an der Luft Ammoniak ab, wird matt, und zerfliesst endlich.

6) Ueber Willemnit und Tephroit.

Die Schwankungen in den Analysen dieser beiden Mineralien liessen erwarten, dass man nicht immer frisches Material dazu verwendet hatte. Da W. G. Mixer selbst unveränderte Stücke aus der Grube Mine Hill (Grfsch. Sussex, New-Jersey) entnommen hatte, unterwarf er sie der Analyse. (Sill. Amer. Journ., Septbr. 1868, No. 137.)

1) Ein apfelgrüner Willemnit von 4,16 spec. Gew. bei 17° C. Härte = 5,5. Begleiter desselben Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath. Er hatte die Zusammensetzung:

Si	27,43	27,36
Zn	66,83	—
Mn	5,69	5,78
Fe	0,06	0,06
Mg	Spur	—
Glühverlust .	0,18	0,18
	100,19	

2) Ein honiggelber Willemnit in hexagonalen Krystallen eingebettet in sehr krystallinischem Kalkstein. Durchsichtig bis durchscheinend. Spec. Gew. = 4,11. Härte = 5,5. Begleiter Rothzinkerz und Franklinit.

Zusammensetzung:

Si	27,75	28,09
Zn	58,05	57,62
Mn	12,62	12,57
Fe	0,49	0,74
Mg	1,15	1,12
Glühverlust .	0,28	0,28

3) Tephroit. Grosse aschgraue Massen, theilweis deutlich nach einer Richtung spaltbar. Enthält eingesprengt Rothzinkerz und blassgrünen Willemnit. Spec. Gew. = 4. Härte = 5,5. Leichter schmelzbar als die vorigen zu schwarzem Glas. Zusammensetzung:

Si	29,42	29,46
Zn	7,36	—
Mn	57,55	57,07
Fe	0,89	0,84
Ca	2,51	2,52
Mg	2,49	2,51
Glühverlust .	0,27	—

Es zeigte sich also, dass beide Mineralverhältnisse der Basen zur Kieselsäure = 1 sich der Willemits durch den hohen Mangan andern Fundorten, unterscheidet, und dass Breithaupt's ursprünglichem Mineral ähnelte.

7) Analysen von spitzbergischen G.

Zur vollständigeren Bestimmung der spitzbergischen Expedition nach Spitzbergen heimgekehrt hat G. Lindström quantitative Analysen gemacht. (Oefvers. af Akad. Förh. 24, 1867, N. 1).

Aus diesen entnehmen wir, dass darin genau gleiche Aequivalente Calcium und Magnesium vorkommen (von einem Schoolpoint und von Hekla Hook in der Nähe von Saurie Hook). Endlich führen wir ferner dass der Kalkschiefer von Saurie Hook einen Bitumengehalt besitzt. Endlich führen wir einige Analysen an.

Ein Hyperit von den Gänseinseln im E.

Kieselsäure	49
Kalkerde	9
Talkerde	5
Thonerde	14
Eisenoxyd	14
Titansäure	2
Manganoxydul	0
Glühverlust	1
Alkalien (aus dem Verlust)	1

Ein Coprolithlager von Saurie Hook, welches Ichthyosaurus führt, enthielt:

Kalkerde	42,67
Eisenoxydul	0,58
Phosphorsäure	23,49
Talkerde	Spur
Fluor	0,86
Chlor	Spur
Schwefelsäure	Spur
Feuerfester Rückstand	16,01
Wasser, Kohlensäure, Bitumen	16,39
	100,00

Ein Sphärosiderit von Agardhs Berg (mächtige Lager)
stand aus:

FeC	51,30
CaC	6,95
MgC	15,36
CaS	0,22
Ca ₃ P	1,85
Fe(Al)	1,35
Feuerfester Rückstand	21,07 (nach der Auflösung)
Chlor	Spur
Bitumen und Feuchtigkeit	1,90
	<hr/> 100,00

8) Ueber Sussemit.

Dieses neue Mineral findet sich nach G. J. Brush in
im Franklin-Gang auf Mine-Hill, Grfsch. Sussex (New-
ersey), und ist begleitet von Franklinit, Willemit, Tephroit,
alkspath, Rothzinkerz, Manganit und Manganspath (?).
Ill. Amer. Journ. 1868, Septbr., No. 137.)

Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung.
Farbe weiss mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durch-
scheinend, seiden- bis perlglänzend. Härte etwas über 3. Spec.
Gew. = 3,42.

Im Kolben erhitzt färbt es sich dunkler und giebt neu-
trales Wasser, welches mit Salzsäure versetzt Curcumapapier
rothet. Schmilzt leicht in Kerzenflamme; vor dem Löthrohr
bleibt es im Oxydationsfeuer eine schwarze krystallinische
Masse und färbt die Flamme stark gelbgrün, mit Phosphor-
bleibt eine amethystfarbige Perle, die im Reductionsfeuer farb-
los wird.

In Salzsäure löst es sich unter ein wenig Chlorentwick-
lung, die Lösung reagirt auf Borsäure, Manganoxydul,
Magnesia und spurenweis Zink und Natron.

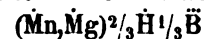
Die quantitative Analyse wurde so angestellt: Die salz-
saure Lösung mit überschüssigem essigsauren Natron ver-
setzt wurde mittelst Brom vom Mangan befreit und das
ausgeschiedene Manganoxydhydrat für sich gelöst und als
Ammoniak-Phosphat gefällt, als Pyrophosphat gewogen. Die
Borsäure bestimmte man als Kaliumborfluorid, die Magnesia

wie gewöhnlich. Das Wasser durch Glühen mit Magnesia.

Das Resultat der Analyse war im Mittel

Borsäure	31,89
Manganoxydul	40,10
Magnesia	17,03
Wasser	9,59
	<hr/>
	98,61
Verlust	1,39

Den Verlust als Borsäure genommen und gehalt ein wenig herabgesetzt (auf 8,93, wie frischeren Stücken ergab), lässt sich aus obiger Formel $R_2\bar{B} + H$ ableiten. Der Vf. zieht es vor



zu schreiben.

Da der Sussexit dem Szaibelyit in vielen gleicht und die Analyse des letzteren als Magnesia sehr nahe auf die allgemeine Formel $(R_2, H)^{2/3} \bar{B}$ mit veränderten Coëfficienten für R und H , schon beide unter die Rubrik Borsäure, $H_3\bar{B}$, ge-

9) Ueber Bestimmung der Phosphorsäure mit V

Diese von Chancel vorgeschlagene und auf verschiedenen Seiten als unbrauchbar verworfene Methode. A. Adriaansz, Assistent im Laboratorium von Chancel in Amsterdam, einer neuen Prüfung unterworfen, sie bei genauer Befolgung der von Chancel gegebenen Vorschriften in den Resultaten ganz genau und in der Form bequem gefunden. Der Vf. zieht es vor, die Fällung bei Kälte auszuführen und 24 Stunden stehen zu lassen.

Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thorsäure, bekanntlich in den Niederschlag von phosphorsäurem Wismuthoxyd eingehen, löst man den Niederschlag in Salpetersäure, fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, extrahirt etwas Citronensäure, um Eisenoxyd und Thorsäure gelöst zu erhalten, und fällt dann die Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiamixtur. (Scheikundige door J. W. Gunning 1, No. 1, p. 37.)

XLVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hat Marignac eine Analyse des Aeschynits theilt, wobei er als Zusammensetzung dieses Minerals fand:

Zinnsäure	0,18
Metallsäuren	51,45
Thorerde	15,75
(Ce, La, Di)	24,09
Yttererde	1,12
Eisenoxydul	3,17
Kalkerde	2,75
Glühverlust	1,07
	<hr/> 99,58

Dabei bemerkt aber Marignac in Betreff der Thorerde, dass die von ihm gefundene Quantität um 3 p.C. erhöht und die gleiche Menge von Ceroxyden abgezogen werden müsse, wenn man annehme, dass die unterschwefligsaure Thorerde 1200 Th. Wasser löslich sei. Da dieser Umstand bei meiner Analyse des Aeschynits berücksichtigt wurde, so lassen sich unsere Analysen nur vergleichen, nachdem diese Correction ausgeführt wurde. Demnach hätten wir erhalten:

Marignac Sauerstoff			Nach meinen Sauerstoff	
			Versuchen	
Zinnsäure	0,18	—	—	—
Metallsäuren	51,45	—	47,35	—
Thorerde	18,75	2,22	22,91	2,77
(Ce, La, Di)	21,09	3,06	15,96	2,32
Yttererde	1,12	0,22	5,30	1,05
Eisenoxydul	3,17	0,70	6,00	1,33
Kalkerde	2,75	0,78	1,50	0,42
Glühverlust	1,07	—	1,70	—
	<hr/> 99,58		<hr/> 100,72	

Aus vorstehenden Analysen des Aeschynits ergibt sich in Betreff der basischen Bestandtheile dieses Minerals, dass Marignac ganz dieselben Substanzen gefunden hat, wie ich.

Was die Schwankungen in Betreff ihrer Quantität sind, so sind dieselben grösstentheils eine Folge von Vertretungen und kommen daher nicht weiter in Betracht.

Dagegen bestehen noch bedeutende Differenzen in den Ansichten über die Natur und Zusammensetzung des Aeschynit enthaltenen Metallsäuren.

Nach meiner Ansicht bestehen diese Säuren aus Titansäure, aus Säuren des Ilmeniums und Niobiums. Nach Marignac besteht die Zusammensetzung Il und Nb . Nach Marignac besteht Aeschynit ausser Titansäure nur Niobsäure, welche die Formel Nb giebt und als identisch betrachtet mit der des Columbites, die nach meinen Versuchen nach Il zusammengesetzt ist.

Um diese Differenzen aufzuklären, habe ich die Säuren des Aeschynits einer neuen Untersuchung unterworfen.

Eine grössere Quantität dieser Säuren, die nach vorheriges Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, waschen und Glühen erhalten worden waren, wurde mit Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei bildete sich eine trübe Lösung, aus der saures titansaures Kali absetzte. Dasselbe wurde mit schwefelsaurem Kali geschmolzen, in Wasser gelöst und die Titansäure durch Ammoniak gefällt.

Die klare alkalische Lösung wurde in reichlich stark angesäuertes Wasser gegossen, wobei man bemerkte, dass die Säure im Ueberschuss blieb. Dabei wurde die Titansäure gelöst, die, nach dem Abfiltriren und Waschlagerschlags, durch Ammoniak gefällt wurde. Die durch verdünnte Salzsäure gefällte Säure wurde in Fluorwasserstoffsäure und mit ihrem Aequivalente Fluorkalium versetzt. Dabei schied sich eine geringe Menge Kalium-Silicium aus, dem aber keine Spur von Kalium-Tantalum beigemengt war.

Die saure Lösung der Fluoride wurde jetzt mit Wasser verdünnt und vollständig auskrystallisirt.

Die so erhaltenen Fluoride wurden in ihrer wässrigen Lösung Gewichte reinem heissen Wassers gelöst. Bei

ldete sich eine grosse Menge eines in zarten perlmutter-
änzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 1.

Nach dem Eindampfen der von diesem Salze abgegossen
n Flüssigkeit bildete sich jetzt eine noch grössere Menge
es anderen, ebenfalls in zarten perlmutterglänzenden Blätt-
en krystallisirten Salzes No. 2. Diese Salze wurden jetzt
her untersucht.

Zusammensetzung des Salzes No. 1.

Dieses Salz war ein Doppelsalz von $\text{KFl} + \text{TiFl}_2 + \text{H}$
t $\text{KFl} + \text{RFl}_2 + \text{H}$; $\text{R} = (\text{Il}, \text{Nb})$.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

100 Th. gaben 5,91 Th. Wasser.

100 Th. mit Schwefelsäure eingedampft hinterliessen ein
lz, das nach dem Lösen in Wasser und nach Zusatz von
erschüssigem Ammoniak einen Niederschlag gab, der mit
blensaurem Ammoniak geglüht 38,00 Th. Metallsäuren
terliess. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit und
hmelzen des rückständigen sauren Salzes mit überschüssi-
n kohlensauren Ammoniak blieben 60,42 Th. schwefel-
ures Kali.

100 Th. des Salzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung
t salzsaurem Kalk und hierauf mit Ammoniak im Ueber-
russ versetzt. Um die Bildung von kohlensaurem Kalk zu
hüten, wurde die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit Essig-
ure neutralisirt, worauf der Niederschlag ausgewaschen
l geglüht wurde. Man erhielt dabei ein Gemenge von
orcalcium und Metallsäuren. Nach Abzug der letzteren
eb eine Menge von Fluorcalcium, dessen Aequivalent an
ior 39,58 Th. betrug.

Es waren also aus 100 Th. des Salzes No. 1 erhalten
rden:

Wasser	5,91
Metallsäuren	38,00
Schwefelsaures Kali	60,42 = 27,12 Kalium
Fluor	39,58

27,12 Th. Kalium brauchen 12,97 Th. Fluor um Fluor-
lium zu bilden. Diese abgezogen von 39,58 Th. Fluor,
üben 26,28 Th. Fluor für die Metallfluoride. Hieraus er-

gibt sich, dass sich das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor der Metallfluoride verhält wie 12,97 : 26,1, also fast genau wie 1 : 2. Die in diesen enthaltenen Metallfluoride sind daher, da in solchen Fluoriden stets 1 At. Kalium auf 1 At. Metall enthalten ist, nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt, woraus sich auch die Säuren, aus denen diese Fluoride dargestellt waren, die Formel RO_2 hatten.

Daher lässt sich auch das At.-Gew. dieser Säuren und das des darin enthaltenen Metallgemisches berechnen. Quantitäten des gefundenen schwefelsauren Kaliums und der Metallsäuren leicht berechnen, nach der Formel:

$$60,42 : 38,00 = 1088,8 : x,$$

und hieraus $x = 684,7$.

Da nun in 1 At. der Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches $684,7 - 200 = 484,7$.

Nimmt man an, dass in diesem Metallgemisch 1 At. Titan und 1 At. (Nb,II) enthalten waren, so beträgt das At.-Gew. des Gemisches von Ilmenium und Niobium $969,4 - 303,7 = 665,7$ und diese Zahl entspricht der Menge von 1 At. Niobium und 4 At. Ilmenium, da

$$\frac{(713,6 + 2618,8)}{5} = 666,5.$$

Die Zusammensetzung des Salzes No. 1 entspricht der Formel: $KFl + (Ti_{1,2}Nb_{1,10}Il_{2,6})Fl_2 + H$.

Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
$\frac{1}{2}Ti$	151,85		
$\frac{1}{10}Nb$	71,36		
$\frac{2}{6}Il$	261,88	485,09	27,19 26,91
1K	488,85	27,34	27,12
3Fl	701,40	39,18	39,58
1H	112,50	6,29	5,91
		1787,84	100,00 99,52

Zusammensetzung des Salzes No. 2.

Nach derselben Methode, wie vorstehend angegeben, wurden aus 100 Th. dieses Salzes erhalten: .

Wasser	5,83
Metallsäuren . . .	44,25
Schwefelsaures Kali	55,166 = 24,766 Kalium
Fluor	35,20

At.-Gew. der Metallsäuren nach Kalium 873,3.

24,766 Kalium brauchen 11,84 Fluor um Fluorkalium zu bilden. Diese abgezogen von 35,20 Fluor bleiben 23,36 Fluor für die Metallfluoride. Die Proportion des Fluors im Fluorkalium zu dem Fluor in den Metallfluoriden ist daher 1,84:23,36 oder wie 1:1,973, mithin sehr nahe wie 1:2. Diese Proportion beweist, dass auch die in dem Salze No. 2 enthaltenen Metallfluoride nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt waren und dass mithin die Metallsäuren, aus denen dieses Fluorid bereitet worden war, 2 At. Sauerstoff enthielten und nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren. Da nun das At.-Gew. dieser Metallsäuren zu 873,3 gefunden wurde, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches 673,3. Dieses Gemisch besteht demnach aus: 1 At. Niobium und 1 At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713,6 + 1309,4)}{3} = 674,3.$$

Das Salz No. 2 war daher nach der Formel:



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
$\frac{1}{3}Nb$	{	674,3	34,10
$\frac{2}{3}Il$			
1K		24,73	24,766
3Fl		35,48	35,200
1H		5,69	5,830
		1997,0	100,00
			99,912

Nach diesen Untersuchungen wurden als Zusammensetzung von 100 Th. der Metallsäuren des Aeschynits gefunden:

1 Titansäure

a) durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsaurem Kali gingen in Lösung	31,78
b) beim Schmelzen der rohen Aeschynitsäure mit Kalihydrat, Fällen der alkalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure und aus den Fluoriden wurden erhalten	7,72
	39,50
Niobsäure	19,14
Ilmensäure	41,36
	100,00

47,35 Th. der Metallsäuren des Aeschynits
mithin aus:

Niobsäure	9,06
Ilmensäure	19,58
Titansäure	18,71
	47,35

100 Th. Aeschynit würden daher nach dieser Untersuchung seiner Metallsäuren bestanden haben aus:

		Sauerstoff	
Niobige Niobsäure (Nb)	9,06	1,98	14,11
Ilmenige Ilmensäure (Il)	19,58	4,70	
Titansäure	18,71	7,43	
Thorerde	22,91	2,77	7,89
(Ce, La, Di)	15,96	2,32	
Yttererde	5,30	1,05	
Eisenoxydul	6,00	1,33	—
Kalk	1,50	0,42	
Glühverlust	1,70	—	
		100,72	

Vorstehende Proportion des Sauerstoffs der Säuren des Aeschynits von 1 : 1,788 führt zur Formel $\text{R}\ddot{\text{R}}$, welche die Proportion 1 : 2 erfordert. Die Differenz dieser Zahlen ist eine Folge der Schwierigkeit der Trennung der Thorerde von der Titansäure. Dieselbe bei meiner Analyse des Aeschynits durch überschüssiges Ammoniak bewirkt, wobei Ammoniak-Titansäure gefällt wird, während Ammoniak-Thorerde unlöslich bleibt. Aber die gefällte Ammoniak-Thorerde ist titanhaltig. Ich schätze die Quantität der Titansäure

Es wurde, auf ungefähr 3 p.C.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Differenzen schärfer ins Auge zu fassen, die noch in Betreff der Natur und der Zusammensetzung der Aeschynitsäuren zwischen Marignac bestehen. Dieselben betreffen:

1. Die Proportion von Titansäure und den anderen Metallsäuren.

2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit.

3. Die Zusammensetzung der titanfreien Kalium-Metallsäuren.

4. Das spec. Gew. der Aeschynitsäuren.

5. Die Formel des Aeschynits.

1. Marignac erhielt aus 100 Th. Aeschynit 100 Th. Metallsäuren. 100 Th. der letzteren zerfielen bei jeder Behandlung bei 4 Versuchen in:

	a.	b.	c.	d.	Mittel
Metallsäuren	44,4	43,7	39,8	41,6	42,75
Metallsäuren	55,6	56,3	60,2	58,4	57,25
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Marignac erhielt aus 100 Th. Aeschynit 47,35 Th. Metallsäuren und diese bestanden in 100 Th. aus:

Titansäure	39,5
Andere Metallsäuren	60,5
	100,00

Dazu habe ich aber bereits bemerkt, dass ich wegen des Titansäuregehalts der Thorerde ungefähr 3 p.C. Titansäure zu wenig erhalten habe. Nach dieser Correctur würde also die Quantität der Metallsäuren in 100 Th. Aeschynit 50,35 Th. betragen haben, wodurch sich die Proportion der Titansäure zu den anderen Metallsäuren wie folgt stellt:

Titansäure	43,11
Andere Metallsäuren	56,89
	100,00

Eine solche Proportion entspricht dem Mittel der von Marignac gefundenen Menge von Titansäure und der anderen Metallsäuren, wodurch diese Differenz gehoben ist.

Ad 2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit lässt sich leicht durch die Zinnprobe nachweisen. Wenn

man das Hydrat von 4 Gran dieser Säure mit 240 Gran starker Salzsäure, mit dem spec. Gew. von 1,19, in einem kleinen Glaskolben vermischt, 10 Gran Zinnfolie zusetzt und so lange erhitzt, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, so erhält man nach Zusatz von Wasser eine blaue Lösung, die aber beim Filtriren ihre blaue Farbe augenblicklich verliert und braun wird. Diese Reaction beweist, dass die Säure des Aeschynits grösstentheils aus Ilmensäure besteht, der nur wenig Niobsäure beigemengt ist. Reine niobige Säure, deren Darstellung bei Gelegenheit meiner Untersuchung der Columbite ausführlich angegeben wurde, giebt unter obigen Umständen eine intensiv blaue Lösung, die weder beim Filtriren noch beim Stehen an der Luft braun wird, sondern nach und nach und erst nach längerer Zeit farblos wird. Marignac hat früher angegeben, dass er bei der Zinnprobe niemals eine braune Färbung der Lösungen bemerkt habe, was seinen Grund darin hatte, dass Marignac zu diesen Versuchen zu schwache Salzsäure verwandte. Gegenwärtig hat aber Marignac ebenfalls gefunden, dass die von ihm für reine Niobsäure gehaltenen Substanzen bei Anwendung von starker Salzsäure bei der Zinnprobe braune Lösungen gaben, wodurch ihr Gehalt an Ilmensäure erwiesen ist.

Ad 3. Marignac bereitete mit Aeschynitsäure, die zuvor möglichst vollständig von Titansäure befreit worden war, Kalium-Metallfluorid, indem er das Hydrat der Säure in überschüssiger Flusssäure löste, ihr Aequivalent Fluorkalium zusetzte und successiv krystallisiren liess. Das erhaltene Salz wurde in reinem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dabei wurde ein blättriges Salz erhalten, von dem 100 Th., im zuvor entwässerten Zustande, gaben:

Schwefelsaures Kali	. 61,55
Metallsäuren 47,24

Diese Proportion entspricht offenbar einer Verbindung, die nach der Formel:



zusammengesetzt war.

Aber bei der Darstellung dieses Salzes sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen.

Das mit KFl verbundene Molekül RFl_2 hat nämlich diese Neigung, sich beim Krystallisiren aus saurer Lösung die Moleküle R_2Fl_3 und RFl_3 zu zerlegen. Man erhält hier bei successiver Krystallisation dieser Salze aus saurer Lösung, so lange noch Titanfluorid vorhanden ist, zuerst ein Salz No. 1, welches nach der Formel: $\text{KFl} + \text{RFl}_2 + \text{H} = (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Il})$ zusammengesetzt ist. Hierauf krystallisiren Salze No. 2 und No. 3 von verschiedener Form, theils blättrig, theils kurz prismatisch, die Gemenge verschieden zusammengesetzter Salze sind. Aus der sauren Mutterlauge krystallisirt zuletzt ein Salz No. 4 in langen nadelförmigen Nadeln, welches die Zusammensetzung $3\text{KFl} + 2\text{RFl}_3 + \text{HFl}$ hatte.

Als ich obiges Gemenge der Salze No. 2 und No. 3 in einem Wasser löste und krystallisiren liess, so erhielt ich ättrige Krystalle von denen 100 Th. gaben:

Wasser	6,75
Metallsäuren	43,10
Schwefelsaures Kali .	57,45

100 Th. des wasserfreien Salzes würden also gegeben haben:

Schwefelsaures Kali .	61,60
Metallsäuren	46,22

Dieses Salz hatte also offenbar eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das von Marignac erhaltene und war daher ebenfalls nach der Formel: $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$ zusammengesetzt. Es lässt sich also jetzt leicht einsehen, wie Marignac sowohl, wie ich selbst, aus Aeschynitsäuren von der Zusammensetzung RO_2 ein Fluorid bekommen konnten, es nach der Formel $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$ zusammengesetzt war. Das Molekül RFl_2 hatte sich nämlich in die Moleküle $\text{R}_2\text{Fl}_3 + \text{RFl}_3$ zerlegt. Ersteres bildet mit KFl schwerlösliche Verbindungen, welche zuerst krystallisiren, letzteres dagegen leichter lösliche, welche in der sauren Mutterlauge verbleiben.

Um daher die Verbindung $\text{KFl} + \text{RFl}_2 + \text{H}$ zu erhalten, lassen die titanfreien Salze vollständig aus der sauren Lösung auskrystallisirt werden. Hierauf löse man sie zusammen

mit den Salzen aus der Mutterlauge in wenig heis und lasse durch Erkalten krystallisiren.

Ad. 4. Jetzt kann man auch begreifen, wospruch in Marignac's Angaben in Betreff der Gewichte der Aeschynitsäuren kommt. Marignac spec. Gew. der rohen Säure, wie sie durch Schmelzen von Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhalten wurde, zu 4,265. Ich hatte dasselbe bei verschiedenen Versuchen zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankend gefunden.

Ein ganz anderes spec. Gew. der Säure erhielt Marignac, als er dieselbe aus dem Kalium-Metallabschied, welches die oben angegebene Proportion von schwefelsaurem Kali und Metallsäure gegeben hatte. Das spec. Gew. dieser Säure betrug jetzt 4,526. Marignac bemerkt, dass diese Differenz von Titansäure herrührt, welche der rohen Säure beigemengt war. Diese Ansicht ist nicht richtig sein, denn der durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Säure betrug 11,3 p.C. Titansäure, mit einem mittleren spec. Gew. von 4,265 beigemengt. Zieht man das spec. Gew. dieser Säure von dem der rohen Aeschynitsäure ab, so erhält man eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,267 und welche sehr differirt bedeutend von dem spec. Gew. der reinen Titansäure, welche 4,785 beträgt.

Nimmt man aber an, dass die Aeschynitsäure die Formel RO_2 zusammengesetzt sei, dass sie durch Krystallisation ihrer Kaliumfluoride aus saurer Lösung erhalten wird und dass in Folge davon aus dem vorliegenden untersuchten Fluoride eine Säure von der Zusammensetzung R_2O_3 erhalten wurde: so musste diese Säure auch ein spec. Gew. besitzen, als die ursprüngliche Säure.

In der That betragen die spec. Gew. von:

Ilmeniger Ilmensäure (Il) = 4,00,

Ilmeniger Säure (Il) = 4,3,

Niobiger Säure (Nb) = 4,785.

In einer Säure mit dem spec. Gew. von 4,526 muss daher ungefähr gleiche Theile ilmeniger Säure und niobiger Säure enthalten sein, denn unter dieser Vorausset-

an das spec. Gew. eines solchen Gemenges zu 4,542, wie aus nachstehender Berechnung hervorgeht:

$$\begin{array}{rcl} 0,50 \cdot 4,3 & = & 2,150 \\ 0,50 \cdot 4,785 & = & 2,392 \\ \hline 1,00 & = & 4,542 \end{array}$$

5. Untersuchen wir jetzt noch wie sich die Zusammensetzung des Aeschynits nach Marignac's Analyse gestalten lässt, aber unter der Voraussetzung, dass die Aeschynit-Formel RO_2 zusammengesetzt waren. Marignac erhielt aus dem Aeschynit 51,45 p.C. Metall-

Th. derselben gaben im Mittel 42,75 Titansäure und 51,45 Th. Aeschynitsäuren würden also bestehen aus

Titansäure	20,99
Andere Metallsäuren	30,46
	<hr/> 51,45

Das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2H$ zusammengesetzte Fluorid gab:

Metallsäuren	47,24
Schwefelsaures Kali	61,55

Hiernach berechnet sich das At.-Gew. der Metallsäuren zu 67,09 und das des Metallgemenges zu 685,4. Das At.-Gew. der Metallsäuren mit 2 At. Sauerstoff beträgt demnach 85,4. In 30,46 Th. dieser Metallsäuren sind daher 6,87 Th. Sauerstoff enthalten.

Der Aeschynit besteht daher aus:

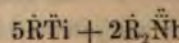
		Sauerstoff	Proportion
Zinnsäure	0,18	0,04	15,25 2,12
Titansäure	20,99	8,33	
Andere Metallsäuren	30,46	6,88	
Thonerde (Al, La, Di)	18,75	2,22	7,18 1
Yttererde	21,09	3,06	
Eisenoxydul	1,12	0,22	
Kalkerde	3,17	0,70	
Glühverlust	2,75	0,78	
	<hr/> 1,07	—	
	99,58		

Marignac's Analyse des Aeschynits führt also, ebenso wie meine, bei der Annahme, dass die in diesem Minerale

enthaltenen Metallsäuren 2 At. Sauerstoff in der einfachen Formel:



Dagegen nimmt Marignac an, dass die Formel



zusammengesetzt sei. Welche von den beiden

$5\text{R}\ddot{\text{Ti}} + 2\text{R}_2\ddot{\text{Nb}}$ ist nun die wahrscheinliche

XLVII.

Ueber die Zusammensetzung von der Küste Coromandel

Von

R. Hermann.

Kürzlich hatte Herr Professor Dr. G. Güte, mir eine Probe des seltenen Minerals Coromandel zu schicken, der, so viel ich weiß, in keinem Exemplare vorhanden war, welches ich von Beudant, unter der Bezeichnung Küste Coromandel, vorfand.

Dieses Mineral wurde von Damour und als Tschewkinit erkannt.

Ich habe die mir geschickte Probe mit dem Tschewkinit von Miask zu vergleichen, und selbe auf einen Gehalt an Thorerde zu untersuchen.

Damour gab folgende Charaktere für das Mineral von Coromandel:

Amorph. Schwärzlich braun. Sp. Glanz durchscheinend. Ritzt Glas. Spec. Grav. 4.5.

Die mir geschickte Probe hatte folgende Eigenschaften: Amorph. Pechschwarz. Sehr dünne Sp. Glanz. In dünnen Blättchen teilweise mit brauner Farbe durchscheinend. Minerals war undurchsichtig. Bruch glänzend. Bruchflächen glänzend, von in Metallglanz. Pulver graubraun. Härte 6.

Der Tschewkininit von Miask hat folgende Charaktere:
 Anorph. Schwarz. Undurchsichtig. Bruch ausgezeichnet
 glatt und flachmuschlig. Bruchflächen stark glänzend, von
 glänz. Pulver dunkelbraun. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,55.

Die Analyse des Tschewkinits von Coromandel habe ich
 so wie die des Tschewkinits von Miask ausgeführt.

Das ausgeglühte Mineral wurde von Salzsäure vollstän-
 diger zersetzt, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausschied.

Die salzsaure Lösung wurde durch Ammoniak gefällt
 und der gegläute Niederschlag mit Kalihydrat geschmolzen,
 wobei sich Thonerde löste.

Der von der Thonerde getrennte Ammoniakniederschlag
 wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 1 Th. der Oxyde
 mit 100 Th. Wasser verdünnt und mit überschüssigem unter-
 schwefligsauren Natron gekocht. Dabei fiel ein Nieder-
 schlag, der nach dem Glühen 30,93 p.C. vom Gewicht des
 Minerals wog, also viel mehr betrug, als die darin enthaltene
 Titansäure. Dieser Niederschlag wurde in Hydrat verwan-
 delt, dasselbe noch nass in wenig Salzsäure gelöst, mit der
 100fachen Menge Wasser verdünnt und mit der 4fachen
 Menge vom Gewicht der Oxyde krystallisirtem oxalsauren
 Ammoniak versetzt.

Dabei wurde titanhaltige Thonerde abgeschieden, wäh-
 rend der grösste Theil der Titansäure als klee-saure Ammo-
 niak-Titansäure gelöst blieb.

Die titanhaltige Thonerde wurde gegläut, in Schwefel-
 säure gelöst, die neutrale Lösung mit viel Wasser verdünnt
 und gekocht. Dabei wurde thonerdehaltige Titansäure ab-
 geschieden, während der grösste Theil der Thonerde gelöst
 blieb und durch Ammoniak gefällt wurde.

Die so abgeschiedene reine Thonerde gab mit Schwefel-
 säure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, dessen con-
 centrirte Lösung beim Erwärmen schwefelsaure Thonerde
 krystallinisch absetzte.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes hatte einen rein
 zusammenziehenden Geschmack. Gegen Reagentien verhielt
 sich diese Lösung wie folgt: Klee-saures Ammoniak bewirkte

einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löste.

Mit Kaliumeiscencyanür entstand ein weisser Niederschlag.

Gallusgerbsäure bewirkte *keine* Fällung.

Die geglühte Erde wurde selbst von Schwefelsäure nur schwierig und langsam gelöst. Das beste Lösungsmittel war saures schwefelsaures Ammoniak.

Als Resultat der Analyse des Tschewkinit von Comandel wurde erhalten:

	Nach meinen Versuchen	Nach Damour
Kieselsäure	19,63	19,03
Titansäure	19,00	20,80
Thonerde	14,40	40,50
Cerbasen	23,10	
Yttererde	3,00	
Eisenoxydul	9,02	7,96
Kalk	4,67	4,40
Talkerde	1,48	0,27
Manganoxydul	0,25	0,38
Thonerde	4,29	7,72
Glühverlust	1,16	1,30
	100,00	100,24

Der Tschewkinit von Miask enthielt nach meinen Versuchen:

Kieselsäure	20,68
Titansäure	16,07
Thonerde	20,91
Cerbasen	22,80
Yttererde	3,45
Eisenoxydul	9,17
Kalk	3,25
Manganoxydul	0,75
Uranoxydul	2,50
Glühverlust	0,42
	100,00

Aus einer Vergleichung dieser Analysen ergibt sich, dass das Mineral von Comandel in der That grösstentheils aus Tschewkinit besteht. Demselben ist aber noch ein anderes Mineral in wechselnder Menge beigemengt, das durch einen Gehalt an Thonerde und durch grössere Durchsichtig-

mit charakterisirt wird. Wegen dieser Beimengung lässt sich die Formel des Tschewkinits von Coromandel nicht rechnen.

XLVIII.

Laxmannit, ein neues Mineral.

Bei erneuter Durchmusterung der Krystalldrüsen von Beresowsk, aus denen Berzelius den Vauquelinit entnahm und untersuchte, fand A. E. Nordenskjöld (Oefvers. of Akad. förhandl. 24, 1867, No. 10, p. 655), dass darin einige messbare Krystalle desselben sassen. Als er aber, um über die Identität sicher zu sein, zuvor eine Analyse derselben vornahm, zeigte es sich, dass in ihnen nicht blos Chromsäure, sondern auch Phosphorsäure enthalten war, wovon Berzelius in seiner Analyse nichts angiebt. Der Vf. betrachtet daher diese Krystalle als ein neues Mineral und nennt dies *Laxmannit*, nach dem durch seine sibirischen Reisen bekannten Professor, der wahrscheinlich zuerst die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen bei Beresowsk lenkte.

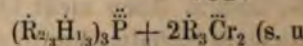
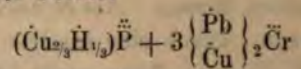
Behufs der Analyse löste der Vf. das Mineral theils in Salzsäure, theils in Salpetersäure, fällte im ersten Fall das Blei durch Zusatz von Alkohol als Chlorblei, im zweiten Fall durch Schwefelsäure. Das salzsaure Filtrat wurde vom Kupfer durch untergeschwelligsaures Natron, das salpetersaure durch Schwefelwasserstoff befreit. Aus beiden wurde nachher auf gleiche Weise durch Ammoniak ein Gemenge von Phosphorsäure und Chromoxyd nebst eine Spur Eisenoxyd ausgefällt und dasselbe mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen. Die wässrige Lösung dieser Schmelzen, vom Eisenoxyd abfiltrirt, wurden zur Abscheidung der Phosphorsäure verschieden behandelt, die aus der salzsauren Lösung erhaltene wurde nach der Reduction der Chromsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, die aus der salpetersauren Lösung erhaltene sogleich mit schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak gefällt, während der molybdänsaure Niederschlag für sich ebenfalls mit Magnesia-

salz behandelt wurde. Die überschüssige Laxmannit in beiden Lösungen nach Filtration vom Chlorkalium-Magnesiummischung bestimmt. Das Wasser von dem bei 100° C. getrockneten Mineral abzufangen im Chlorkaliumrohr.

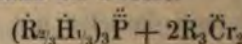
Das Resultat der Analysen war

Pb	61,26	61,06	61,06
Cu	12,43	10,85	10,85
Fe	1,09	1,28	1,28
Cr	15,26	16,76	16,76
P	8,05	8,57	8,57
H	1,31	0,90	0,90

entsprechend der Formel



Da aber der Vf. sich nachmals über jene Erzstufen sich ähnliche für Vauquelin Mineralien befinden, die bei der Analyse 10 p.C. Kupferoxyd und fast gar keine Laxmannit andere wieder, die bei dem gleichen Blau 10 bis 16 p.C. Phosphorsäure enthielten, so nannte er eines von solchen phosphorsäurefreien Mineralen Laxmannit und Vauquelin genannt haben. Nun man allen diesen Mineralien eine Art Isomorphie mit Laxmannit statt haben möge und von dieser Annahme der Vf. für sie die gemeinsame Formel aufstellte worin $\text{R} = \frac{2}{3}\text{Pb} + \frac{1}{3}\text{Cu}$ ist. Für den Laxmannit lautet dann die Formel



und diese verlangt als procentige Zusammen-

Pb	60,39
Cu	10,75
Cr	18,41
P	9,27
H	1,18

Die oben zaghaft angedeutete Isomorphie der Vf. gewissermaassen unterstützt durch

Im Axenverhältniss des Monazits (R_3P) $a : b : \frac{3}{2}c =$
 $0,7462 : 1,3181$ und Laxmannits ($\text{R}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{P} \\ \text{Cr}_2 \end{smallmatrix}\right\}$) $a : b : c =$
 $0,40 : 1,3854$.

Die weiteren Eigenschaften des Laxmannits sind folgende:
 Er bildet einige Linien dicke Krystallindividuen oder
 krystallinische Massen, als Ausfüllung von Drusen, deren
 Ränder mit kleinen dunkelgrünen glitzernden Krystallen be-
 deckt sind. Bruch krystallinisch, derb oder erdig. Farbe
 dunkel oliven- bis pistaziengrün und grau. Pulver hell-
 pistaziengrün. Härte = Kalkspath. Spec. Gew. = 5,77
 bei 16°.

Im Kolben giebt das Mineral ein wenig Wasser, auf
 Kohle schmilzt es zu schwarzer Perle, mit Borsäure und
 Eisen raucht Reaction auf Phosphor, mit Phosphorsalz grüne
 Perle. Mit Soda und Salpeter Chromsäure-Reaction. Mit
 Soda auf Kohle entstehen graue und kupferfarbige Metall-
 sorge.

Die Krystalle sind sehr kurz abgeschnittene monokli-
 nische Prismen keilförmigen Aussehens mit scharfen Kanten,
 einige Flächen sind rund und gebogen, also unmessbar. Im
 Allgemeinen sind die Krystalle sehr flächenreich, darunter
 vorherrschend die Flächen des Prismas und des orthodiago-
 nalen Domas. Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 0,7400 : 1,3854$.
 Winkel zwischen Klinodiagonale und Hauptaxe 69° 46'.

XLIX.

Mineralanalysen.

Von der aufgelassenen Grube bei Westana in Schonen
 (Schweden) hat C. W. Blomstrand eine Anzahl zum Theil
 neuer Mineralien untersucht (Oefvers. af Akad. Förhandl. 25,
 1868, No. 3 u. 4, p. 197).

Bei der Analyse der Phosphate beobachtete der Vf. die
 Unauflöslichkeit der bis jetzt üblichen Methoden zur Schei-
 dung der Thonerde von der Phosphorsäure, insofern aus der
 Thonerde eine Thonerde-Phosphorsäure-Verbindung entsteht.
 Man kann die Thonerde durch Kochen mit Salzsäure auflösen.
 Journ. f. prakt. Chemie. CV. 6.

weinsauren ammoniakalischen Lösung die Phosphorsäure vollständig fällt und eben so unbefriedigend ist die Lilius'sche Methode, bei welcher die Thonerde nicht als Phosphorsäure wird und die Lösung noch phosphorsäurehaltige Thonerde enthält. Nur mittelst Molybdänsäure kann unter allen Umständen eine scharfe Bestimmung der Phosphorsäure, gleichwohl bringt diese Methode anderwärts Unbequemlichkeiten mit sich.

1) *Berlinit*, ein neues Mineral, $2\text{AlP} + \text{H}$.

Derbe Massen von graulicher oder blässerose, auch farblos. Bruch uneben. Durchscheinen in dünnen Kolben Wasser und brennt sich vor dem Löthrohr zu schmelzen. Gleicht dem Quarz, giebt aber Reaction mit Kobaltlösung. Von Säuren kaum angegriffen, schmelzenden Alkalien sehr leicht, die Schmelze in Wasser. Härte = nahezu der des Quarzes. Spec. Gew. 2,64. Kommt sparsam vor in Quarz, von dem durch einen schmalen Streifen Lazulith geschieden.

Die Analyse ergab

P	54,45	54,73	54,57
Al	40,07	—	40,09
Fe	0,25	—	—
Mn	Spur	—	—
H	4,61	3,70	4,05
Si	—	0,48	—

2) *Trolleil*, neues Mineral, $\text{Al}_4\text{P}_3 + 3\text{H} =$

Derb, blassgrün, durchscheinend. Bruch eben. Spec. Gew. 3,10. Härte etwas geringer, Löthrohrvermischen Verhalten ebenso wie des vorigen Minerals. Sieht sich nie selbständig in grösseren Massen, sondern nur in Gängen neben anderen Phosphaten.

Zusammensetzung

				nach A
P	46,27	46,87	45,98	46,49
Al	—	—	—	42,96
Fe	—	3,02	2,22	2,96
Ca	—	—	—	0,97
Si	—	—	0,68	—
H	—	—	—	—

3) *Augelith*, neues Mineral, $\text{Al}_2\ddot{\text{P}} + 3\text{H}$.

Hat deutlich 3 Blätterdurchgänge, starken Perlmutterglanz, dasselbe Löthrohrverhalten wie die vorigen, giebt aber kein Wasser. Farblos oder blassröthlich. Spec. Gew. 2,77.

Findet sich sehr spärlich in anderen Phosphaten eingelassen, vielfach vermengt mit Kieselsäure in sehr wechselnden Mengen. Die Analyse ergab nach Abzug der Kieselerde folgende Zusammensetzung im Mittel aus 4 Analysen

$\ddot{\text{P}}$	35,04
$\ddot{\text{Al}}$	49,15
$\ddot{\text{Fe}}$	0,89
$\ddot{\text{Mn}}$	0,31
$\ddot{\text{Ca}}$	1,09
H	12,85

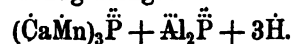
4) *Attakolith*, neues Mineral.

Derb, undeutlich krystallinisch im Bruch. Lachsfarbig aber der Name von *ατταλίτης*). Härte = 5. Schmilzt leicht in braungelbem Glas und giebt mit Soda starke Manganreaction. Von Säuren schwer zersetzbar. Spec. Gew. 3,09.

Zusammensetzung

			nach Abzug der $\ddot{\text{Si}}$	
			im Mittel	Sauerstoff
$\ddot{\text{P}}$	33,28	32,57	36,06	20,32
$\ddot{\text{Al}}$	28,06	26,26	39,75	15,20
$\ddot{\text{Fe}}$	2,77	4,49	3,98	
$\ddot{\text{Mn}}$	7,10	7,54	8,02	5,82
$\ddot{\text{Ca}}$	—	12,04	13,19	
$\ddot{\text{Mg}}$	—	0,30	0,33	
$\ddot{\text{Na}}$	—	—	0,45	
$\ddot{\text{Si}}$	8,26	8,94	H 6,90	6,10

Daraus ergibt sich die Formel $2(\ddot{\text{CaMn}})_3\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}_6\ddot{\text{P}}_2 + 6\text{H}$ der wenn man die Kieselerde nicht für sich, sondern als Thonerdesilicat in Abzug bringt:



Fand sich nur in einem einzigen grösseren Klumpen und ist verhältnissmässig wenig fremden Phosphaten verunreinigt.

5) *Kirrolith*, neues Mineral, $2\ddot{\text{Ca}}_3\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}_2\ddot{\text{P}} + 3\text{H}$.

Derb, von unebenem Bruch und blassgelb (*κιρρός*) von Farbe. Härte = 5—6. Spec. Gew. = 3,08. Schmilzt leicht

zu weissem Email, mit Soda Manganreaction gebend. Zersetzt sich fein gepulvert durch Salzsäure nach langer Zeit.

Zusammensetzung:

P	39,17	39,36
Al	—	21,02
Ca	27,94	28,07
Mn	—	2,14
Fe	—	0,87
Mg	—	0,20
Pb	—	0,11
H	4,98	— 4,69
Unlösliches		—	4,60

Vorkommen sehr selten, in kleinen Parthien eingesprengt mit einem hellblauen Phosphat, welches ein Gemenge von Lazulith mit einem Thonerdesilicat sein mag.

6) *Svanbergit*, $(\text{CaPb})_3 + \text{Al}_3\text{S}_2 + 6\text{H}$.

Gewöhnlich in körnigen Krystallaggregaten, selten deutlich auskrystallisirt. Begleiter Quarz oder Eisenglimmer. Spec. Gew. = 3,29. Blass honiggelb bis braunroth, durchscheinend. Kaum von Salzsäure, nur schwer von Schwefelsäure angreifbar. Giebt im Kolben Wasser von saurer Reaction und verliert in Weissgluth alle Schwefelsäure.

Nach Abzug von 2,01 p.C. Kieselsäure ist die Zusammensetzung:

P	15,70	16,33				
S	15,97	16,18	16,64	16,61	17,11	18,08
Al	34,95	35,29				
Ca	16,59	17,07				
Mg	0,24	—				
Fe	0,73	—				
Pb	3,82	—				
H	12,21	—	11,75	11,90		

Nimmt man trotz der Schwankungen das Sauerstoffverhältniss von $\text{P}:\text{S}:\text{Al}:\text{R}:\text{H} = 5:6:9:3:6$, so kommt man auf die obige Formel, die sich von der aus Igelström's Analysen berechneten Rammelsberg'schen durch die doppelte Menge Wasser unterscheidet. Der ungewöhnlich grosse Natrongehalt in Igelström's Analyse ist für den VI. kein Grund, die beiden Mineralien zu trennen, weil auch in manchen

anbergiten selbst vom Horrsjöberg das Natron fast fehlt und dafür Kalk eintritt. Beweis dafür eine Analyse des von Svensson mit folgendem Ergebniss

\ddot{P}	16,15
\ddot{S}	13,92
\ddot{Al}	39,57
\ddot{Fe}	1,79
\ddot{Ca}	11,79
\ddot{Na}	0,93
\ddot{K}	0,43
\ddot{H}	14,74

Unter den Silicaten hat der Vf. den *Cyanit* untersucht. Selcher in seinem Aeusseren ganz dem vom Horrsjöberg ähnlich, aber in Westanå sehr sparsam vorkommt.

Zusammensetzung

\ddot{Si}	38,82
\ddot{Al}	58,93
\ddot{Fe}	1,40
\ddot{H}	1,37

7) *Westanit*, neues Mineral, $\ddot{Al}_2\ddot{Si}_3 + \ddot{H}$.

Gewöhnlich in strahlig krystallinischen Massen, zu Zeiten in gut ausgebildeten Krystallen, eingebettet in Pyrophyllit. Ziegelroth. Härte 2,5. Brennt sich weiss und schmilzt nicht. In Phosphorsalz schwache Eisenreaction. Von Säuren unangreifbar.

Zusammensetzung

			nach Abzug von $1,98 \ddot{Al}\ddot{P}$
\ddot{Si}	42,53	42,91	43,44
\ddot{P}	1,15	{ 51,92 }	—
\ddot{Al}	51,14		51,02
\ddot{Fe}	1,01	1,56	1,30
\ddot{H}	4,17	—	4,24

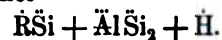
8) *Näsumit*.

Dieses früher vom Vf. im Kirchspiel Näsum gefundene kreideweisse sehr weiche Mineral kommt auch in Westanå vor in sehr geringer Menge mit dem oben beschriebenen Attakolith.

Zusammensetzung

		nach Abzug von \ddot{P} als $\ddot{Al}\ddot{P}$
\ddot{Si}	48,79	50,91
\ddot{P}	2,41	—
\ddot{Al}	28,44	27,86
\ddot{Fe}	1,30	1,36
\ddot{Mn}	0,34	0,36
\ddot{Ca}	13,21	13,82
\ddot{H}	4,21	4,39

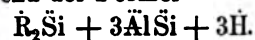
Daraus die Formel



Ferner findet sich ein sehr spärlich auftretend braunes Mineral in dünnen Krystalltafeln, eingeblimmerige Parthien des manganhaltigen Phosphat. annähernde Analyse ergab die Zusammensetzung

\ddot{Si}	30,47
\ddot{Al}	30,45
\ddot{Fe}	15,00
\ddot{Mn}	8,55
\ddot{Ca}	3,54
\ddot{Mg}	1,60
\ddot{P}	1,08
\ddot{H}	7,35

ungefähr entsprechend der Formel



Endlich wurde ein braunrothes, mit den diphaten gemengt vorkommendes Mineral untersucht, vielleicht eine beliebige Mischung von Silicaterphaten ist, obwohl sich allenfalls eine Formel berechnen Es wird kaum von Säuren angegriffen.

Zusammensetzung:

\ddot{P}	15,55
\ddot{Si}	21,74
\ddot{Al}	32,96
\ddot{Fe}	2,91
\ddot{Ca}	15,78
\ddot{Mg}	0,16
\ddot{H}	10,10



L.

Zur Kenntniss des Thalliums.

Als J. W. Gunning einen Flugstaub der Schwefelsäurefabrik von Ruhrort auf Thallium verarbeitete, machte er gelegentlich der Reinigung des Chlorthalliums einige beachtenswerthe Beobachtungen (Chem. News 1868, No. 433, p. 138).

Wenn das Thallium aus einer Lösung, welche arsenige Säure und Arsensäure enthält, durch Salzsäure niedergeschlagen wird, so erhält man ein Präparat, welches arsenaltig ist. Löst man den Niederschlag in Schwefelsäure und setzt Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein rothbraunes Schwefelmetall, welches man bisher für ein höheres Thalliumsulfuret angesehen hat. Allerdings existirt ein solches, aber es ist sehr unbeständig und wird nicht, wie Böttger anzieht, durch Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Natron zu Thalliumoxydulsalz erhalten, sondern nur wenn Thalliumoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Jenes rothbraune Schwefelmetall ist vielmehr nichts als ein Gemenge oder auch eine molekulare Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelthallium. Denn wenn man es mit Natronlauge behandelt, so wird es in ein schwarzes Pulver verwandelt, und das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Säure gelbes Schwefelarsen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was doch geschehen müsste, wenn ein höheres Thalliumsulfuret beigemengt gewesen wäre.

Dieses rothbraune Schwefelmetall entsteht auch, wenn man ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen mit ammoniakalischer Lösung von Thalliumoxydulsalz vermischt.

Adriaanz hat 6 solcher Niederschläge untersucht und gefunden, dass derjenige, welcher aus saurer Lösung von arseniger Säure und Thalliumsulfat durch Schwefelwasserstoff gefallen war, sich als Verbindung gleicher Aequivalente ansehen lässt.

Ber. nach Tl_2S, As_2S_3

S	18,82	19,56	21,27	18,7
As	21,40	21,56	20,08	21,9
Tl	60,57	57,07	58,65	59,4

Die bei der Darstellung des sog.
genannten Kohlenhydrats beobachteten
Eigenschaften sind folgende:
Es ist ein weißer, kristalliner
Körper, der in Wasser leicht löslich
ist. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

bra
glin
ann:

ungef

I
phaten
viellei
phaten
Es wir
Zu

II

Über einige Kohlenhydrate

Bei der Darstellung des sog.
genannten Kohlenhydrats beobachteten
Eigenschaften sind folgende:
Es ist ein weißer, kristalliner
Körper, der in Wasser leicht löslich
ist. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

Die Kristalle sind in Wasser leicht
löslich. Die Lösung ist farblos und
schmeckt süß. Die Kristalle
sind in Wasser leicht löslich.

alchlordür und übermangansaures Kali mit $6\frac{1}{4}$ Th. Amiakflüssigkeit (starke) in einer mit Kautschuckpfropfen zugebundenen Sodawasserflasche bei 70° etwa 20 Stunden erhält, so bildet sich eine orangefarbige Lösung und ein harter Bodensatz (Mangan- und Kobaltsuperoxyd), auf dem warzige Krystalle des Luteokobaltsalzes sitzen. Diese löst man in Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, gießt die Lösung zu der abgegossenen orangegelben Lösung, setzt dazu noch das doppelte Volumen starker Salzsäure und lässt sie 24 Stunden stehen. Nach dieser Frist hat sich ein gelber Bodensatz gebildet, den man auf dem Filter mit Salzsäure und schliesslich mit Weingeist abwäscht. Er enthält 71 p.C. von der theoretischen Menge des zu gewinnenden Luteosalzes.

Substituiert man der oben angegebenen Quantität übermangansäurensauren Kali 1 Th. Kalibichromat, so steigert sich die Ausbeute auf 80 p.C. Luteosalz.

Auch wenn gleiche Theile Kobaltchlorid und Braunstein mit dem doppelten Gewicht Salmiak mit dem 4,4fachen Ammoniak genommen werden, erhält man reichliche Ausbeute.

Kobaltsuperoxyd wandelt sich fast ganz in Luteosalz um, wenn man es mit viel Salmiak und starkem Ammoniak in zugemachten Röhren erhitzt.

Ähnlich entsteht das Luteosalz bei Behandlung ammoniakalischer Kobaltchloridlösung mit Chlorkalk, Brom oder beim Erhitzen des Purpureo- (Pentamin-) chlorids auf 100° mit Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Salmiak, im letzteren Fall aber nur in höchst geringer Menge und keineswegs entsprechend der Gleichung $(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{CoCl}_3$. [Gleichwohl weicht das Resultat der vom Vfr. angestellten Versuche nicht weit davon ab. D. Red.]

Wirkung des Wassers auf Luteokobaltchlorid.

Wenn man das Salz mit Wasser kocht, so fällt unter Abzug der gelben Lösung ein schwarzer Niederschlag, den Frémy bei Anwesenheit von Kali aus dem Hydrat $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nach Gibbs und Genth aus $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besteht. Er beobachtete, dass derselbe keine von beiden Zusam-

mensetzungen hat, wenigstens der aus dem durch blosses Wasser erhaltene nicht. Vielmehr derselbe, wenn er mit reiner Schwefelsäure a lange im Exsiccator getrocknet war, nach dem Extrahiren mit Schwefelsäure Kieselerde, und gendem Verhältniss:

Kobalt . . .	58,88	Daraus die procentige Zusammensetzung Diese stammt aus der gefressenen Glasröhre
Sauerstoff . .	19,24	
Kieselerde . .	13,61	
Wasser . . .	8,27	

Die in diesem Niederschlage enthaltene C des Kobalts entspricht am nächsten der Formel. Im Widerspruch mit den Angaben Frémy's, Genth's und ganz unvereinbar mit irgend einer Zersetzungsgleichung, deren auch keine aufgestellt werden kann für Gibbs' und Genth's Product. Durch Abfiltriren des dem schwarzen Niederschlag abfiltrirte Liquors durch freies Ammoniak, Salmiak und Kobalt.

Wenn Luteokobaltchlorid mit Wasser in einem Rohr lange Zeit bei 100° erhalten wird, fast vollständig, das Filtrat enthält alles Chlor. Das Kobalt, vom freien Ammoniak fehlt nur eine kleine Menge, die in Salpetersäure verwandelt ist, sonst wird das Kobalt als niedrigere Oxydationsstufe dargestellt. Das Kobalt als niedrigere Oxydationsstufe dargestellt.

Einwirkung des Wassers auf Purpureokobaltchlorid

Das sogenannte Purpureochlorid oder β Kobaltchlorid kann in der That leicht gewonnen werden. Kochen einer ammoniakalischen Kobaltchloridlösung mit übermangansaurem Kali und nachher mit starkem Kochsalz, aber für Darstellung im Grossen eignet sich das nicht. Vortheilhafter ist es, 5 Th. Chlorkobalt in viel Salmiak in 100 Th. Wasser gelöst mit 2 Th. Ammoniak und 2 Th. Chlorkalk 24 Stunden stehen zu lassen und dann mit viel Salzsäure zu versetzen.

Wenn das Purpureochlorid in Wasser

100% erhalten wird, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab von der Zusammensetzung:

Kobalt	57,31
Sauerstoff	18,84
Kieselerde	12,42
Wasser	11,43

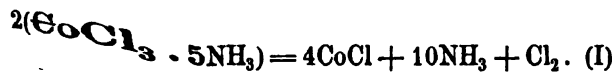
Das gebildete Kobaltoxyd ist offenbar mit dem oben genannten Co_2O_3 identisch. Die Zersetzung ist aber hier langsamer und unvollständiger als beim Luteokobaltsalz.

Das Chlorkobaltchlorid oder α -Pentammoniochlorid ist nach Roscoe und Genth schwer rein zu erhalten. Nach dem Vf. gelingt dies leicht, wenn man 5 Th. krystallisirtes Kobaltammoniak und 2,5 Grm. übermangansaures Kali in 100 C.C. Wasser auflöst einträgt. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll über 18° sein. Nach 24stündigem Stehen an offener Luft filtrirt man vom Niederschlag ab und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. gewöhnliche + 2 Vol. Wasser). Schliesslich fällt man durch ein Gemisch von 1. Salzsäure mit $\frac{1}{3}$ Vol. Weingeist, wäscht mit demselben und zuletzt mit Alkohol. An der Luft getrocknet besteht die Verbindung aus $5\text{NH}_3 \cdot \text{CoCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kocht man sie mit einer Spur Salzsäure, so geht sie sofort in das Purpureochlorid über.

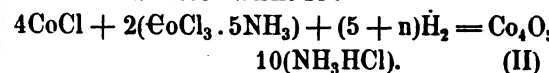
Krystallisirtes Chlorkobalt untersuchte der Vf. auf seinen Wassergehalt und fand, dass das Salz zwischen Papier abgepresst die von Brooke und Marignac angegebene Zusammensetzung $\text{CoCl} + 6\text{H}$ hatte.

Theoretische Betrachtungen. Die oben erwähnten Zersetzungen der Kobaltamine durch Wasser lehren, dass stets viel Salmiak entsteht, dass von dem frei werden sollenden Ammoniak ein Theil zu Salpetersäure wird, dass stets etwas Kobaltchlortür frei wird und dass das ausscheidende Oxyd die Formel Co_2O_3 hat. Diese Thatsachen sucht der Vf. durch folgende Betrachtungen zu erklären.

Zuerst entsteht Kobaltchlortür und freies Chlor nach dem Schema:



Ammoniak und Chlor und Wasser geben durch ihre Wirkung auf einander Stickstoff, Salpetersäure und Wasser. Das Chlorkobalt aber wirkt so:

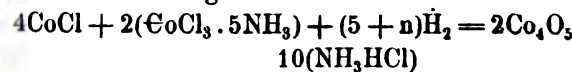


Da aber (I) nothwendig im Vorsprung vor (II) bleibt schliesslich ein wenig Kobaltchlortür nach der Reaction übrig. Die Menge des für Oxydation des Chlors beträgt $\frac{1}{6}$ vom sämmtlich vorhandenen undivalent 1,02 p.C. des Ammoniaks für das Luteosalz, die Gleichung $3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ ansetzt undivalent 0,38 p.C. des Ammoniaks, wenn man die Gleichung $4\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2 = \text{H}\ddot{\text{N}} + 8\text{HCl}$ wählt. Hieraus lässt sich für die Salpetersäure 1,41 berechnen, womit die Menge suche für die Salpetersäure nicht übereinstimmt, der betrug weit weniger. Vergleicht man aber die gefundenen freien Ammoniaks mit der theoretischen Menge, so ergibt sich ein Verlust, welcher sich im Filtrat enthaltenen Kobalt nahezu wie 6NH_3 berechnet. Daraus darf man schliessen, dass im Filtrat von der Verbindung $4\text{CoCl} + 2(\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6)$ enthalten sei, welche durch ihre Einwirkung die Oxydationsstufe Co_4O_3 entsteht. Die Gleichung lautet:

$$4\text{CoCl} + 2(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3) + (5 + n)\text{H}_2 = (\text{Co}_4\text{O}_3)_1 + 10(\text{NH}_3\text{HCl}) + 2\text{NH}_3.$$

Wahrscheinlich gilt diese Gleichung auch für die Zersetzung des Pentammoniochlorids durch Wasser, man annimmt, dass das Hexammoniochlorid durch das verdünnte Ammoniak, welches ausserhalb der Wechselwirkung bleibt, gebildet wird. Mischt man die drei Substanzen in dem Verhältniss von 4CoCl , $2(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$ und 2H_2 zusammen, so erhält man eine in der Wärme sehr leicht zerfallende Mischung.

Auf Grund dieser Betrachtungen untersuchte ich das Verhalten des Kobaltchlorürs gegen Purpureochlorür nach der Gleichung



erwartet wurde. Man kochte daher in vorstehender

valentverhältnissen (nur ein klein wenig mehr Chlortür wurde genommen) die beiden Salze an offener Luft $\frac{3}{4}$ Stunden lang und erhielt unter schwacher Ammoniakentwicklung einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat Co_3H_2 , in welchem $\frac{54}{70}$ von der Gesamtmenge des im Versuch angewendeten Kobalts enthalten war. Als derselbe Versuch in geschlossenem Gefäss bei 100° 48 Stunden lang wiederholt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	64,52	} entsprechend $\text{Co}\ddot{\text{O}}_6$
Sauerstoff	24,71	
Kieselerde	5,63	
Wasser	5,14	

und enthielt alles in den angewendeten Salzen vorhandene Kobalt. Aus diesen Versuchen erklärt sich vielleicht die Abweichung in der Zusammensetzung des Kobaltoxyda, welche einerseits Frémy, andererseits Gibbs und Genth erhielten.

Wenn das Luteokobaltsalz mit Kobaltchlortür nach der Gleichung

$$6\text{CoCl} + 2(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3) + (6 + n)\text{H}_2 = 2\text{Co}_5\text{O}_6 + n\text{H}_2 + 12(\text{NH}_3\text{HCl})$$

in geschlossenen Gefässen 50 Stunden bei 90° und noch 47 Stunden bei $110 - 120^\circ$ behandelt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	59,27	} entsprechend $2(\text{Co}_5\text{O}_6\text{O}) = \text{Co}_4\ddot{\text{O}}_4$
Sauerstoff	22,02	
Kieselerde	13,88	
Wasser	4,83	

und $\frac{21}{22}$ vom anwesenden Kobalt war darin enthalten.

Wurde das Luteosalz in dem Verhältniss von $2(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$ zu 4CoCl in zugeschmolzenen Röhren 47 Stunden auf $80 - 100^\circ$ erhitzt, so schied sich nebst Kieselerde Kobaltoxydhydrat Co_3H_2 aus. Das Filtrat war neutral und enthielt so viel Kobaltchlortür und Luteosalz, dass man daraus ersieht: die beiden Salze treten in Wechselwirkung mit einander in dem Verhältniss von 2 Hexammoniochlorid : 3 Chlortür.

Immer wurde das Glas, in welchem eines der angeführten Polyammoniaksalze unter Druck bei $60 - 120^\circ$ digerirt worden, sehr stark angegriffen, namentlich das weiche blei-

haltige Glas, aber auch das harte. Letzteres lie schnittlich 5 p.C., ersteres 13—15 p.C. Kiesel braunen Niederschlag. Wenn derselbe Versuch Ammoniak ohne Kobaltaminsalz gemacht wird, das weiche Glas nicht merklich angegriffen. Das Kobaltoxyd mit starker Salmiaklösung, so wird wenig angegriffen. Es scheinen demnach die Platin Hexaminsalze heftiger wie Kalihydrat zu wirken.

Wenn Purpureosalz statt mit Ammoniak Pyridin oder Aethylamin digerirt wird, so entsteht Hexammoniosalz, zum Beweis, dass das bei der Bildung des Purpureosalzes entstehende Hexammoniosalz stehung dem aus dem Purpureosalz austretenden freien Ammoniak verdankt und dass dabei die Wirkung des Wassers unerlässlich ist.

LII.

Ueber das Rhodium.

Für das Studium der Eigenschaften dieses Metalles höchst wahrscheinlich von den Chemikern, welcher damit beschäftigten, nicht ganz rein erhalten war, hat R. Bunsen als Darstellungsmaterial Mutterlaugen vom Platinchloridsalmiak durch Fällen gefällt Metallgemisch benutzt, welches reich an Platin und Rhodium ist, aber von allen anderen Platinmetallen grössere oder geringere Mengen enthält. (Ann. Chem. Pharm. 146, 265.)

In dieser ersten Mittheilung über die Resultate der Versuche beschäftigt sich der Vf. nur mit der Trennung aller vorhandenen Platinmetalle von Iridium, welche abweichend von Claus' Verfahren geht, da letzteres die Scheidung des Platins und Iridiums auf die Behandlung mit gesättigter Salpetersäure-Chlorkaliumlösung gründet, während doch ein Rhodiumsalz gesättigte Chloridlösung erheblich Kalium-Iridiumchlorid auflöst.

I. Die nächste Operation bestand im schwachen Glühen des fraglichen Metallgemisches mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Salmiak bis zur völligen Verflüchtigung des letzteren, wodurch die schleimige Kieselerde pulverförmig, Iridium, Rhodium und Ruthenium unlöslich gemacht und die nicht zur Latingruppe gehörigen Metalle theilweis in Chloride verandelt wurden. Mit roher käuflicher Salpetersäure zur Syrupconsistenz eingedampft entwickelt sich dann gerade so viel Chlor, dass das Platin als Chlorid und das Palladium wegen des vorhandenen Kupfers und Eisens) als Chlorür in Lösung gehen. Die mit Wasser vermischte und filtrirte Lösung giebt mit KCl gesättigt eine reichliche Menge gelbes Platindoppelsalz, welches mit Chlorkaliumlösung und dann mit Spiritus gewaschen wird. Die abgegossene Mutterlauge, in einer grossen verschliessbaren Flasche mit Chlor öfters geschüttelt (bis zur Sättigung), scheidet einen zinnoberrothen Niederschlag aus, der vorwaltend aus Kalium-Palladiumchlorid besteht, aber noch Platin (etwas über $\frac{1}{4}$ seines Gewichts als Kaliumdoppelsalz), Eisen, Kupfer, Rhodium und Iridium enthält. Die Mutterlauge von allen diesen successiven Fällungen hinterliess, eingedampft und mit wenig Wasser behandelt, nur noch einen schmutzig gelben Rückstand von Platinchloridkalium und in der Lösung befand sich nur Kupfer und kein durch Zink fällbares Platinmetall mehr.

Die Reinigung des zinnoberrothen Niederschlags geschah in folgender Weise: er wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure eingedampft und mit Chlorkaliumlösung behandelt — Abscheidung reinen KPtCl_3 . Das braune Filtrat gab eingedampft lauchgrüne grosse Krystalle von Kaliumpalladchlorür, frei von anderen Platinmetallen. Die Mutterlauge davon, mit Natronlauge neutralisirt, liess Eisen- und Kupferoxyd fallen, und gab hierauf mit Jodkalium alles Palladium als Jodür. Es ist Vorsicht hierbei nöthig, weil Ueberschuss von Jodkalium leicht Jodpalladium löst. Aus dem erhaltenen Jodpallad wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom das Jod als Wasserstoffsäure wieder gewonnen.

Die Mutterlauge, aus der das Jodpallad gefällt ist, dampft man mit etwas KJ zur Trockne und erhält so ein

wenig Jodrhodium und Jodirid, welche man zu verarbeitenden Material vereinigt.

II. Der Rückstand von der Behandlung petersäure wird zunächst einer Art von Reinselerde, Tiegelbrocken u. dergl. und einer Zinkmetalle für die nun folgende Aufschliessung. Man schmilzt zu diesem Zweck Zink in gelinder Hitze ein wenig Salmiak darauf und erreicht dadurch eine gewisse Härte und Leichtbeweglichkeit des Metalls, in Form eines kleinen Kugels, der dem Quecksilber gleicht und alle mit ihm verunreinigten Metalle augenblicklich aufnimmt. Trägt man nun den Rückstand in das 8fache seines Gewichts schmelzfesten Tiegels und unterhält einige Stunden das Schmelzen, so besteht der Tiegelinhalt aus 3 Schichten. Die oberste ist leicht durch Hammerschlag zu entfernende Schicht aus Platinmetallen; die zweite dünne enthält in der Mitte eine eingebettete poröse Brocken einer Legirung aus Zink und Salmiak; die unterste macht den Regulus aus. Mit diesem vereinigt man die Schicht ausgeschlammten Brocken, schmilzt sie einmal unter Zusatz von Zink und Salmiak in Wasser. Die Granalien werden heftig mit Salzsäure angegriffen und die dabei niedergefallenen Metalle lassen sich leicht auswaschen. Sie sind durch Blei, Kupfer, Eisen und Zink und werden durch Platinmetalle nicht durch Salpetersäure oder Königswasser gelöst. Sie lösen sich viel der Platinmetalle lösen würden, wenn sie in bloße Salzsäure befreit. In dieser lösen sich Eisen und Zink, sondern auch Blei und Kupfer unter Wasserstoffentwicklung auf, weil die Platinmetalle den anderen ein galvanisches Element bilden. Blei für sich mit Chlorwasserstoffsäure bei 100° C. 23,5 Vol. Wasserstoff entwickelt, so giebt Kupfer unter gleichen Umständen bei Zusatz einer Salzsäurechloridlösung 58 Vol. Wasserstoff. Für Kad-
Zahlen resp. 9,1 und 1040, für Kupfer 0 und 80 und 920.

Das Gemisch der aus Zink abgeschiedenen Platinmetalle ist ein feines schwarzes Pulver, welches bei mässiger Hitze unter Feuererscheinung explodirt, ohne irgend ein Gas zu entwickeln, was der Vf. dem Uebergang aus einem allotropen Zustand in den andern zuschreibt. Es besteht aus Rhodium und Iridium, verunreinigt durch Spuren der anderen Platinmetalle und Blei, Kupfer, Eisen und Zink. Man mischt es mit der 3—4fachen Menge entwässerten BaCl aufs Innigste und behandelt es in einem eigens vorgerichteten Apparat (man sehe die der Originalabhandlung beigegebene Tafel) im Chlorstrom so lange, bis eine Schicht Eisenchlorid im Hals des Kolbens sublimirt hat. Dann laugt man die rostbraune Masse mit Wasser aus und erhält eine Lösung, welche alle anwesende Metalle enthält, und einen Rückstand, der wesentlich aus Ruthenium besteht. Von 65 Grm. des Gemisches wurden 57 durch Chlor in Lösung gebracht.

Aus dieser Lösung wurde durch Schwefelsäure genau der Baryt entfernt und darauf durch Wasserstoff die Platinmetalle gefällt. Dies geschah in einem geräumigen kaum halb gefüllten Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Pfropfen ein mit einem grossen Döbereiner'schen Apparat in Verbindung stehendes Rohr den Wasserstoff oben unter dem Pfropf eintreten liess, während ein zweites Rohr kurz über der Flüssigkeitsoberfläche das Gas ableitete, so lange bis aller Wasserdampf im leeren Raum ausgetrieben war. Dann schloss man das Ableitungsrohr, das Zuleitungsrohr aber blieb offen, während der Kolben 5—6 Tage bei 100° erhalten wurde. Zuerst schieden sich Pt und Pd aus, dann folgte Rh und zuletzt überwog Ir, alle in Form von glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten. Sie wurden mit Königswasser gekocht, dadurch Pt und Pd entfernt und nach obiger Weise von einander geschieden, aber die Mutterlauge davon enthielt auch noch Rh und Ir, die als Jodide niedergekocht und für spätere Scheidung bei Seite gesetzt wurden.

Das in Königswasser Unlösliche wird in Wasserstoff gelüht und wie vorher mit Chlorbaryum im Chlorstrom behandelt, die Lösung der Chlormetalle wie oben angegeben von

den letzten Spuren Platin und Palladium befreit und die *Trennung des Iridiums vom Rhodium* geschritten. Es geschieht folgendermaassen.

Man dampft die braunrothe Lösung mit Salzsäure filtrirt, setzt viel Na_2S_2 zu und lässt einige Tage stehen. Es erfolgt ein citronengelber Niederschlag von schwachem Natron-Rhodium, die Lösung entfärbt sich. Im Wasserbad erwärmt setzt sie einen gelblich-weißen Niederschlag ab, dieser ist dasselbe Rhodiumdoppelsalz mit ein wenig des analogen Iridiums Salzes. Wird die Lösung zu kleinem Volum eingedampft, so erscheinen noch zwei Niederschläge: ein weisslich-gelber flockiger von schwachem Natron-Rhodium, und ein schwerer aus Krystallen bestehend, der Iridium und vielleicht ein neues Doppelsalz hält. In der Mutterlauge verblieben nur noch Spuren von Platinmetallen.

Die erwähnten gelben schwefligsauren Doppelsalze werden in erhitzte concentrirte Schwefelsäure eingebracht, deren Ueberschuss gerade ab. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so löst sich schwefelsaures Iridium in Lösung mit chromgrüner Farbe und das Rhodium bleibt als rothes Doppelsalz zurück. Dieses ist schwer in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gekocht. Bei 250°C . erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Im Glühen zerfällt es in Rhodium und Natronsulfat.

Die iridiumhaltigen Sulfite geben bei der letzten Behandlung ein unreines Rhodium, das zweckmässiger als im Chlorstrom mit Chlorbaryum aufgeschmolzen, einer gleichen Behandlung unterworfen wird.

Die grüne Iridiums Salzlösung dampft man ein und den Rückstand in einem Porcellantiegel (im hiesigen) im Kohlenfeuer stark, wodurch Iridiumoxyd entsteht und beim Auslaugen des Natronsulfats als Pulver erhalten wird.

Das Resultat dieser Verarbeitung war folgendes: 1 Kilogramm der Platinrückstände wurden gewonnen.

117,5	Grm.	KPtCl ₃ ,
77	"	PdJ,
19	"	KPdCl ₃ ,
33,2	"	schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron,
9,1	"	Ir ₂ O ₃ ,
4,5	"	iridiumhaltiges Ruthenium.

LIII.

Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids.

Seine früheren Untersuchungen über die Tantal- und Niobfluoride führten Marignac zu analogen Untersuchungen über die Fluoride des Antimons und Arsens, indem er hier Stützen für seine Theorie über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen zu finden hoffte (Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. t. 28).

Obwohl nun zunächst kein einziges Beispiel des Isomorphismus mit entsprechenden Niob- oder Tantalfluoridverbindungen sich ergeben hat, hält der Vf. die Frage doch noch nicht für abgeschlossen, weil die Antimon- und Arsenfluorid-Doppelsalze zu schlecht krystallisiren, als dass die aus den wenigen krystallographisch bestimmbaren Verbindungen gezogenen Schlüsse verallgemeinert werden dürften.

Die Resultate der Untersuchungen des Vfs. sind folgende:

1) Die Antimonfluorid-Verbindungen.

Ueber diese existirt neuerdings nur eine Arbeit von Flückiger (dies. Journ. 58, 72), welcher die Verbindungen des Antimonfluorids, SbF₃, mit anderen Fluormetallen untersuchte. Er war nicht im Stande, die Antimonsäure in ein correspondirendes Fluorid zu verwandeln, während dem Vf. dies leicht gelang, und wenn man sich nach der wahrscheinlichen Ursache dieses Misslingens fragt, so könnte man höchstens muthmassen, Flückiger habe die Anwesenheit des Antimons in der Lösung des Fluorids durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen gesucht, was allerdings nicht angeht. Denn das Antimonfluorid, mit Schwefelwasserstoff gesättigt,

zeigt erst am zweiten Tage einen geringen Niederschlag, dessen Menge sehr allmählich sich vergrößert.

Das Antimonfluorid ist nicht krystallisirt zu erhalten, es wird im Vacuo gummiartig und beim Erhitzen zerfällt es sich. Wenn seine saure Lösung mit Alkalien neutralisirt wird, so erhält man schwierig krystallisirbare Doppelsalze, die sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich sind und in festen Zustände sich unzersetzt erhalten, durch Aufkochen Abdampfen aber in Oxyfluoride zerfallen. Ihre Lösungen werden weder durch Säuren noch durch Schwefelwasserstoff gefällt, durch Alkalien oder deren Carbonate sogleich getrübt, im letzteren Fall entsteht nach einiger Zeit, schnell beim Kochen, eine Fällung.

Kalium-Antimonfluorid, $\text{KF} \cdot \text{SbF}_5$, entsteht beim Verdampfen der Lösung des gummiartigen antimonsauren Kaliumfluorids in Fluorwasserstoffsäure. Dünne rhombische Tafeln, sehr leicht zerfliesslich, luftbeständig.

Werden sie mit überschüssigem Fluorkalium kochend verdunstet, so scheiden sich schöne glänzende Krystalle, $2\text{KF} \cdot \text{SbF}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus, die dem monoklinischen System angehören (Axenverhältniss $a:b:c = 1,805:1:1,13$ Winkel $\alpha = 90^\circ$). Die Krystalle schmelzen bei etwa 90° und geben nebst Wasser gleichzeitig Fluorwasserstoffsäure ab.

Natrium-Antimonfluorid, $\text{NaF} \cdot \text{SbF}_5$, erhält man durch Auflösen der folgenden Verbindung in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen. Anscheinend würfelförmige, aber das Licht stark brechende Krystalle, welche zerfliesslich sind und 1,5–2,0 theil hygroskopisches Wasser enthielten. Trocken sind sie luftbeständig, feucht erwärmt zersetzen sie sich in Natriumfluorid und Antimonfluorid.

Antimonoxyfluorid-Fluornatrium, $\text{NaF} \cdot \text{SbOF}_3 + \text{H}_2\text{O}$, dieses Salz erhält man, wenn eine saure Lösung von Antimonfluorid mit kohlensaurem Natron versetzt und verdunstet wird. Kleine hexagonale Prismen mit Combinationen von spitzen Rhomboëdern oder auch Dihexaëdern, sehr leicht zerfliesslich.

Ammonium-Antimonfluorid, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{SbF}_5$. Kleine zerfliessliche Nadeln (hexagonal). Mit überschüssigem Ammonium krystallisirt scheidet sich in etwas zerfliessliche

geraden rhombischen Prismen (Axenverhältniss $a:b:c = 0,9827:1:1,140$) die Verbindung $2(2\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{SbF}_5) + \text{H}_2\text{O}$ aus.

2) Die Arsenfluorid-Verbindungen.

Von diesen hat der Vf. nur einige Kalium-Doppelsalze dargestellt, welche noch schwieriger als die vorigen krystallisirt zu erhalten sind. Sie werden, wiewohl langsam, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und wenn man sie mit Schwefelsäure abraucht und unter der Rothgluth bleibt, so geht kein Arsen weg. Trocken sind sie wohl beständig, in Lösung aber zersetzen sie sich leicht.

Kalium-Arsenfluorid, $2(\text{KF} \cdot \text{AsF}_5) + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus einer sehr concentrirten Lösung des arsensauren Kalis in Flusssäure in kleinen flächenreichen Krystallen des geraden rhombischen (zweigliedrigen) Systems aus (Axenverhältniss $a:b:c = 0,8396:1:0,2517$). Sie schmelzen leicht und geben Wasser mit Flusssäure aus.

Kalium-Arsenoxylfluorid, $\text{KF} \cdot \text{AsOF}_3 + \text{H}_2\text{O}$, bildet sich sowohl durch wiederholtes Abdampfen des vorigen Salzes wie auch durch Lösen des arsensauren Kalis in ungenügender Flusssäure. Sehr spitze rhombische Blätter.

Kalium-Arsenfluorid, $2\text{KF} \cdot \text{AsF}_5 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus jedem der beiden vorigen Salze, wenn sie mit überschüssigem Fluorkalium aus Flusssäure zum Krystallisiren gebracht werden. Glänzende luftbeständige Prismen des zweigliedrigen Systems (Axenverhältniss $a:b:c = 0,8847:1:0,6453$).

Durch wiederholtes Eindampfen dieser Verbindung erhält man ein in glänzenden Krystallen anschliessendes Oxyfluorid, dessen Zusammensetzung $4\text{KF} \cdot \text{As}_2\text{OF}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ oder vielleicht $2\text{KF} \cdot \text{AsF}_5 + 2\text{KF} \cdot \text{AsOF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist.

Die Analyse der vorgenannten Verbindungen führte der Vf. in folgender Weise aus:

1) Das Wasser wurde durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd ermittelt. Das Ammonium-Antimonfluorid wurde mit Kalk erhitzt zur Bestimmung des Ammoniaks als Verlust.

2) Um das Antimon und Alkali zu ermitteln, wurde das betreffende Salz mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht (wobei kein Antimon sich verflüchtigt), der Rückstand im

Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoffgas das Filtrat eingedampft und geglüht.

3) Eine approximative Bestimmung der Oxyfluoride von den Fluoriden zu untersuchen folgender Weise: die doppelte Menge von schwefelsaurem Salz an kohlensaurem Kalk wurde in Wasser mit Schwefelwasserstoff zur Lösung gebracht. Diese setzte man (filtrirt) zu der Lösung des Oxyfluorids. Hierauf das gleiche Gewicht reines kohlensaures Natrium wurde einige Stunden lang in verschlossener Flasche digerirt und der Niederschlag, auf dem Filtrat nach H. Rose's Vorschrift behandelt. Im Filtrat gelöste Schwefelantimon ausgefällt und bes.

LIV.

Spectralreactionen verschiedener Flüssigkeiten

Reynolds hat das Verhalten verschiedener Flüssigkeiten in einem Spectroskop geprüft, welches ein kohlensaures Prisma von 59° brechender Kantlänge (Ann. Chem. Phys. News 1868, No. 452, p. 49).

Bekanntlich hat Anderson aus dem Verhalten der Verbindung von der Zusammensetzung des Krapp-Alizarins stellt und der Vf. hat diese mit dem aus Krapp-Alizarin verglichen. Sie verhalten sich bei der Spectralanalyse ganz verschieden. Denn das Krapp-Alizarin zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen bei Fraunhofer's b und einen bei F (schwach), das andere Alizarin hat einen bei D und einen bei F (verwaschen und in der schwachen barsten Theil, der ganz absorbirt wird, verschwindet).

Rufgallussäure, durch Schwefelsäure aus dem Krapp-Alizarin bereitet, hat bekanntlich ebenfalls Aehnlichkeit mit dem Alizarin, unterscheidet sich aber durch die Spectralanalyse. Ihre Lösung in Schwefelsäure (hinlänglich verdünnt) zeigt 4 Absorptionsstreifen, davon der bei D und der bei F schwach b und F und F und G schwach. F

schwinden sie und kehren beim Erkalten wieder zurück. Dann bildet sie mit Rufigallussäure eine purpurne Lösung, die viel Licht zwischen D und F absorbiert, die anderen Spectralstrahlen aber hell lässt. Ganz anders Alizarin.

Murexid aus Harnsäure und der Purpurfarbstoff aus Malinsäure verhalten sich spectroscopisch nicht merklich verschieden, auch wenn man zu jedem Kalihydrat zusetzt. Man erhält nur das Spectrum im Grün etwas geschwächt, ohne Streifen darzubieten. Wenn aber der Purpurfarbstoff statt Murexid

aus Amalinsäure aus reinem Caffein mit Salzsäure, Kali und Zusatz von Ammoniak bereitet wird, so lässt letztere auf der Lösung schwimmend sich erst damit mischt, so zeigt die so entstandene purpurfarbene Lösung zwei scharfe Absorptionsbänder, eins zwischen D und F, das andre zwischen b und F.

Die Lösung von Campecheholz besitzt einen starken Absorptionsstreifen nahe bei D, der sich nach E hin abschattirt bis Ende. Das Violett ist alles absorbiert; ebenso wenn man Ammoniak zugesetzt wird, nur tritt dann ein neuer Streifen zwischen b und F (schwach) dazu; erwärmt man mit Alaunlösung, so ist nur der Streifen bei D sichtbar. Der alkoholische Auszug des Campecheholzes ist blassgelb und absorbiert nur die violetten Strahlen bei b, sonst nichts; setzt man Ammoniak zu, so entsteht das scharfe Band bei D und alles übrige ist hell. Ganz so verhält sich reines an der Luft oxydirendes Hämatoxylin.

Wässrige Infusion von Brasilienholz (*Caesalp. crista*) ist blass braungelb und hat einen starken Absorptionsstreifen zwischen D und E und einen viel schwächeren zwischen E und b, während von da an bis Ende des Violett alles absorbiert ist. Zusatz von Säure macht letzteren verschwinden und zeigt den ersteren nur verwaschen. Zusatz von Ammoniak macht die Lösung schön rubinroth und sie zeigt dann nur einen Absorptionsstreifen zwischen D und E, während beide Enden des Spectrums klar und hell sind. Erwärmt man den wässrigen Auszug mit Alaunlösung, so tritt allgemeine Absorption des Grün ein. Der alkoholische Auszug des Brasilienholzes verhält sich genau so.

Preisser's farbloses Brasilin verhält sich wie Ammoniak behandelt ebenso wie die obige Lösung.

Das weingeistige Infus von *Rothholz* (Camwood) besitzt drei Absorptionsstreifen, einen starken zwischen F und G (näher bei G), einen etwas schwächeren zwischen F und G (näher bei F) und einen ganz schwachen verwaschenen bei G. Setzt man Ammoniak zu, so zeigt die neue purpurfarbene Lösung nur zwei Streifen, einen schwachen bei D und einen starken bei F. Kocht man mit einem Tropfen Alkohol, so verschwinden alle Streifen und das Spectrum wird nur dunkel zwischen E und F. Aehnliches tritt bei Zusatz von Salpetersäure, aber die Schattirung findet bei D und E statt.

LV.

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Gerbstoffe, Phlobaphene und Harze.

Von

H. Hlasiwetz.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. April 1861.)

Strecker sprach, nachdem er aus der Gallussäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gerbstoff und Zucker erhalten hatte, zuerst die Vermuthung aus, dass auch andere Gerbsäuren einer solchen Spaltung in Glucoside fähig sein dürften, und theilte dann mit, dass ihm auch die Catechugerbsäure, Glucose gegeben wurde.

Später fand Stenhouse, dass die Summe der Catechugerbsäure und Zucker identisch ist mit Eichengerbsäure und Zucker liegend.

Auch aus den Gerbstoffen der Weidenrinde (*Quercus aegilops*), der Mirobolanen (*Terminalia*), der Granatapfelrinde und der Rinde von *Quercus pedunculata* erhielt er Zucker. Der Gerbstoff des Thees dagegen lieferte weder Zucker noch Gallussäure**).

*) Dies. Journ. 56, 184. Neubauer war diese Catechugerbsäure nicht gelungen. Dies. Journ. 67, 257.

**) Jahresber. d. Chem. 1861, p. 383. Diese letztere

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren oder indifferente, amorphe, braune Substanzen, und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phloroglucin.

Es fällt nun sofort auf, dass durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in einer Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältniss ganz allgemein aus.

Zerfällt in	
Galläpfelgerbsäure . . .	Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure . . .	Zucker und Ellagsäure
Kaffeeegerbsäure . . .	Zucker und Kaffeesäure
Chinagerbsäure . . .	Zucker und Chinarothe
Chinovagerbsäure . . .	Zucker und Chinovarothe
Filixgerbsäure . . .	Zucker und Filixrothe
Ratanhiagerbsäure . . .	Zucker und Ratanhiarothe
Quercitrin . . .	Zucker und Quercetin
Rutin . . .	Zucker und Quercetin
Giebt mit Kalihydrat oxydirt	
Gallussäure . . .	Pyrogallussäure und Kohlensäure
Ellagsäure . . .	Gallussäure *) und ?
Kaffeesäure . . .	Protocatechusäure und Essigsäure
Chinarothe . . .	Protocatechusäure und Essigsäure
Chinovarothe . . .	Protocatechusäure und Essigsäure
Filixrothe . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Ratanhiarothe . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Quercetin . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Maclurin . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Luteolin . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Scoparin . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Catechin . . .	Protocatechusäure und Phloroglucin
Kastanienrothe **) .	Protocatechusäure und Phloroglucin

durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thees mitgetheilt habe, widerlegt.

*) Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

**) Rochleder, dies. Journ. 100, 346.

Geht man auf die Constitution der Gerbsäuren näher ein, so wirft sich vor allem die Frage auf, ob sie auch wirkliche Glucoside sind, weil sie Zucker bei der Zersetzung liefern wie diese.

Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein scheint nicht ausreichend, um diese Frage bestimmt zu bejahen.

Nichts beweist, dass der Zucker in ihnen schon präformirt oder so vorbereitet war, wie in den echten Glucosiden.

Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph.

Diese äusseren Eigenschaften sind nicht ganz gleichgiltig, weil sie doch mit bedingt sind durch die Eigenschaften der Bestandtheile.

Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die echten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Auf eine nähere Charakterisirung dieser zuckerartigen Substanzen ist darum nicht näher eingegangen. Wer sich mit diesem Gegenstande näher befasst hat, kennt die Schwierigkeiten die es hat, mit kleinen Mengen solcher amorpher, zersetzlicher, kaum ohne Veränderung zu trocknender Substanzen, exacte Resultate zu erhalten.

Es wurde auch nicht versucht, für alle diese Gerbsäuren neue Formeln vorzuschlagen, die in mehr als einer Rücksicht unsicher sein müssten.

Vielleicht lässt es sich in der Folge genauer beweisen, dass parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein,

Es lassen aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien ebenfalls Zucker geben. Ich vermuthe, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch leicht die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstliche Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liessen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a) Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molekül aus.

Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin....

b) Es wird mehr als ein Molekül Glucose abgespalten.

Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin....

c) Es wird ein Molekül Glucose, daneben zwei Moleküle anderer Verbindungen, abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin*)....

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure....

*) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weiss, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die vorläufigen Formeln festzustellen suchen, und die, bis dahin

III. Phloroglucoside. Geben zwei verschiedene Arten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose verdünnte Mineralsäuren abtrennbar, das dann resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien.

Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin....

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsproducte Gerbsäuren (?), Carminsäure (?).

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene ist ein Derivat des Mannits.

Chinovin, Kaffeegerbsäure (?).

VI. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Eine, für die Synthese der Glucoside u. s. w. Vorarbeit ist die Ueberführung des Traubenzuckers in den Traubenzucker. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese Verbindungen sich verhalten wie Aethylenalkohol zu Ethylalkohol, so wird, wenn man erst zwei Moleküle Traubenzucker zu einem Molekül Rohrzucker verbinden kann, es möglich sein, den Zucker in die Form von Glucose zu bringen.

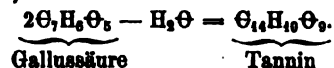
Mit der Kenntniss eines Verfahrens Verbindungen verschiedener Art zu combinirten, den Polyalkoholen entsprechenden Verbindungen zu verdichten, löst sich wahrscheinlich die Frage nach der Natur des Gerbstoffs oder Tannins, den Strecker als ein Glucosid betrachtet, während Rochleder *) behauptet, dass der Tannin bei der Behandlung mit Säuren liefert einen Nebenbestandtheil herrührt, der durch weitere Behandlung jedoch so weit herabgedrückt werden kann, dass nur des erhaltenen Zuckers nur 4 p.C. vom Gewicht der Zersetzung verwendeten Tannins beträgt. Seine Versuche bestätigen die Versuche von W. Knop, der bis zu 90% Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlehydrat besteht, alles Tannin in Gallussäure überführte. Auch er theilte mit, dass bei Anwendung hinlänglich

*) Dies. Journ. 74, 399.

Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird *).

Nach Rochleder's Versuchen müsste man annehmen, dass bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. Zucker entstehen, und er fasst darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältniss steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat.



Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verhältnissverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, dass solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $\Theta_{27}H_{22}\Theta_{17}$ machen muss.

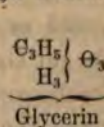
Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercetins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hieüber**) nur so viel, als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorien.

Phloroglucin. Leitet man mit Würtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left. \begin{matrix} \Theta_6H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} \Theta_4$.

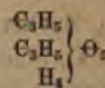
*) Gmelin's Handb. 7, 885.

**) Ueber das Quercitrin vergl. dies. Journ. 94, 65.

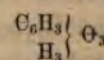
Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (der Hitze *), so entsteht daraus ein wasserärmes Morin, welches zu ihm in dem Verhältniss steht, wie der alkohol Lourenço's zum Glycerin.



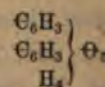
Glycerin



Diglycerinalkohol



Phloroglucin

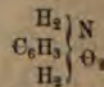


Diphloroglucin

Das Phloroglucin giebt ein Bromid $\frac{\text{C}_6\text{Br}_3}{\text{H}_3} \left\{ \begin{array}{l} \Theta_3 \\ \Theta_3 \end{array} \right.$ Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl), es findet sich in der Form der Filixsäure als gesetzter Aether, es liefert endlich ein Amid **), Glyceramin entspricht.



Glyceramin



Phloramin

In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das Morin.

Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Phloroglucin über, wenn man es mit nascerendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt.

Es ergab die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_6$, der auch Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen.

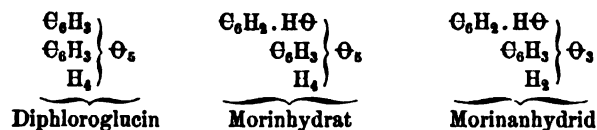
Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu Morin.

Das Diphloroglucin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_5$, und das Morin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_6$, unterscheiden sich also nur um den Betrag, welchen das Morin mehr enthält.

Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am leichtesten diesem künstlich zu gewinnen sein.

*) Dies. Journ. 97, 154.

**) Ann. d. Chem. 99, 203.



An das Morin schliesst sich das *Paradatisacetin* an.

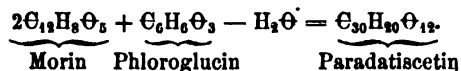
Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins*) und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken lässt.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschliessen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

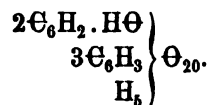
Die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\Theta_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist wie die des Datiscetins.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($\text{C}_{30}\text{H}_{20}\Theta_{12}$), so lässt es sich betrachten, als ein, aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin.



Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu



Nach dieser Auffassung erklärt es sich auch, dass die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältniss zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und mir als eine

*) Von Kraut (Gmelin's Handb. 5, 1397) als Alphaquercetin beschrieben; vergl. auch dies. Journ. 94, 91.

Morinverbindung betrachtet. Wir hatten durch die Wirkung des Kalis auf dasselbe neben dem Paradatsäure zwei Producte abgespalten.

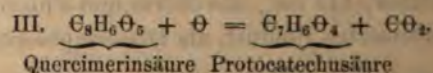
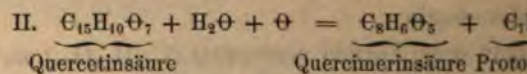
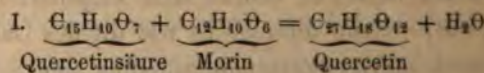
Das eine, $C_{15}H_{10}O_7$, nannten wir *Quercetinsäure*, andere, $C_8H_6O_5$, *Quercimerinsäure*.

Beide sind Zwischenglieder einer Zersetzung, die mit der Bildung von *Protocatechusäure* endet.

Phloroglucin und Protocatechusäure sind die Zersetzungsproducte, wenn man das Quercetin mit Wasser zur starken Wasserstoffentwicklung erhitzt.

Leitet man den Process vorsichtig, so treten intermediären Producte auf, deren Gewinnung und Eigenschaften a. a. O. beschrieben ist.

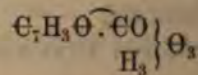
Wir formulirten dieses Verhältniss in folgenden Gleichungen:



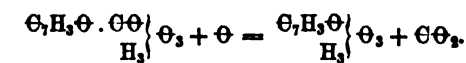
Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen will ich zwei Voraussetzungen machen.

Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Baeyer ist Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical C_7H_3O ab. Diesem Radical würde ein dreiatomiges Radical entsprechen. Es wäre C_7H_5 , und C_7H_3O würde davon ableiten wie das Radical der Glycerinsäure aus dem des Glycerins.

Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das combinirte Radical $C_7H_3O \cdot CO^{(am)}$, so lautet die Formel

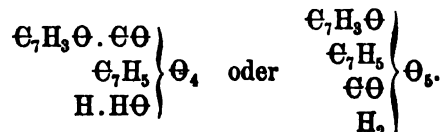


= Carboxyprotocatechusäure, und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch:

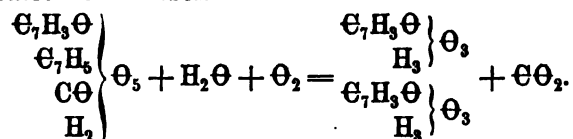


Quercimerinsäure *) Protocatechusäure

Die Quercetinsäure erhielt die Formel



Sie geht bei längerer Einwirkung des Kalis gänzlich in Protocatechusäure über.



Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet auch leichter verständlich.

Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

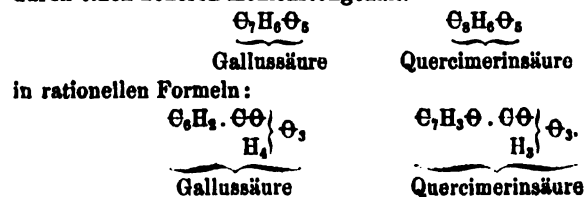
Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

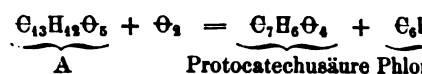
Für die erste Verbindung A wurde die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\Theta_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite B ergab sich $\text{C}_7\text{H}_3\Theta_3$.

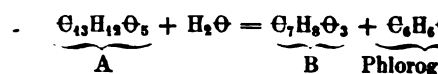
Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin.

*) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt.



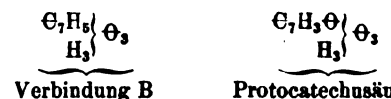


Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung Laugen in der Hitze die Verbindung B ($C_7H_6O_3$) in Mengen Phloroglucin.

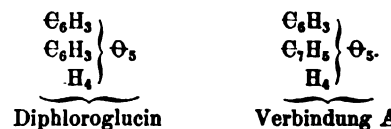


(Die Zersetzung ist von uns beim Kochen mit Natriumamalgam beobachtet. Offenbar hierbei bloß das Alkali und der Wasserstoff, dass sich das in alkalischer Lösung für den empfindliche Product $C_7H_6O_3$ oxydirt.)

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, dass Protocatechusäure in dem Verhältniss eines Aldehyds zu Säure stehen könnte. In der That oxydirt sich diese Verbindung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man

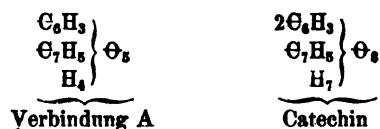


und was den Körper A = $C_{13}H_{12}O_5$ betrifft, so hat man unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der des Kümmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_6O eingesetzt ist.



Man bemerkt, dass die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ bei Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert wie die Moringersäure (Moringersäure) und das

Catechin. Ich habe (Ann. d. Chem. 134) gezeigt, dass alle die zahlreichen Analysen dieses Körpers mit der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ angepasst werden können. Bringt man den Grund der Oxydation des Catechins zu Phloroglucin und Protocatechusäure unter denselben Gesichtspunkt, so ergiebt sich:



Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, dass man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dass er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

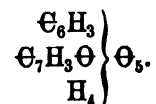
Als Bestätigung für meine Ansicht, dass zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, dass das Bombay Catechu auch etwas *Quercetin* enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Aether verdampft, und der Rückstand im Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige, durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weisse Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben, schritt die Krystallisation rasch vor und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

Beim Wiederauflösen in warmem Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citronengelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekannten Reactionen nach nichts anderes war als Quercetin.

Eine Ueberführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein *).

Machurin **). In Uebereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung

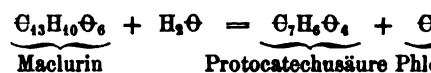


Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin ver-

*) Vergl. auch Rochleder: „über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes“, dies. Journ. 100, 247.

**) Dies. Journ. 94, 74.

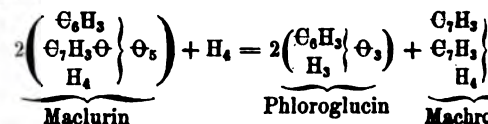
glichen macht die Entstehung derselben Zers
beider leicht erklärlich.



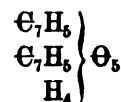
Lässt man auf Maclurin nascirenden V
wirken, so erhält man, je nachdem man h
Schwefelsäure oder Natriumamalgam benutz
Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fä

Im ersteren entsteht daneben ein, wegen se
Farbenreactionen *Machromin* genannter farb
sirtir Körper, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$, im zweiten eine nic
zu erhaltende Substanz, für welche als m
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ berechnet wurde *).

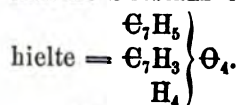
Das Phloroglucin scheint bei der Bildu
bindungen nicht betheiligt zu sein und dem
Vorgang:



Die Formel der zweiten Verbindung ent
trole; allein es ist möglich, dass der Vorgang
tion des Maclurins durch Natriumamalgam nur
schieden verläuft, dass der Bildung des Ma
Hydrirung folgt, so dass daraus entstehen kann



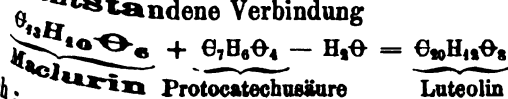
d. i. der Dialkohol der Protocatechusäure, zu d
haltene Substanz $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$, wie ein intermedi



Luteolin. Die letzte Untersuchung Roch
nach, dass das Luteolin sich beim Erhitzen
ganz so verhält wie das Maclurin: Es zerfällt

*) Dies. Journ. 94, 74.

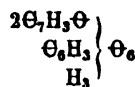
Phloroglucin *) und Protocatechusäure als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung



der typisch:

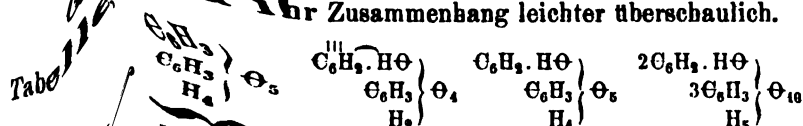


Maclurin



Luteolin

man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter überschaulich.



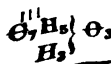
Diphloroglucin

Morinanhydrid

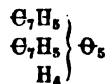
Morinhydrat

Paradatsicetin

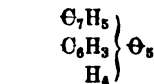
Phloroglucin



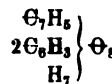
Körper B aus Quercetin mit NaHg



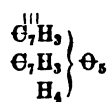
?



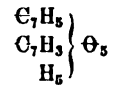
Product A aus Quercetin mit NaHg



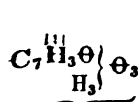
Catechin



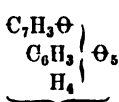
Machromin



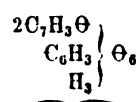
Product aus Maclurin mit NaHg (?)



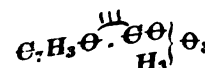
Protocatechusäure



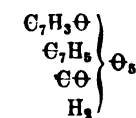
Maclurin



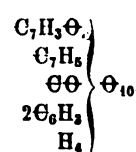
Luteolin



Quercimerinsäure



Quercetinsäure



Quercetin

*) Dies. Journ. 99, 433.

Phlobaphene.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Färbung und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzen, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch färbbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in rothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasserdampf aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stählin und Hofstetter, die sich mit dieser Substanz zuerst beschäftigt haben, nannten ihn *Phlobaphen*.

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrige auf die Feststellung der procentischen Zusammensetzung. Diese allein lässt sich kein Schluss auf die Fortpflanzung dieser Stoffe ziehen.

Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen, dass diese und diesen nach sind die Phlobaphene desselben, wie die braunen amorphen, aus manchen Gerbstoffen stehbaren Producte, und Chinarothe und Chinaphenol z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte desselben Bildungsprocesses in der Pflanze. Es zeugt sich leicht durch den Versuch, dass das

*) Diese fanden sie:

	<i>Pinus silv.</i>			<i>Plat. acerifol.</i>	<i>China f. aspera</i>
C	59,9	59,6	59,8	57,2	59,4
H	4,4	4,6	4,6	4,8	4,6
O	36,5	35,8	35,6	37,9	36,0

Die, nach diesen Zahlen zusammengesetzten Substanzen scheiden sie als „Phlobaphenhydrate“ von den wasserlöslichen Phlobaphenen. Die ersteren sind durch Fällung mit alkalischen Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Aether aus der Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten:

	<i>Pin. silv.</i>	<i>China f.</i>	<i>Betula alb.</i>
C	62,8	62,6	62,4
H	4,3	4,4	4,4
O	32,9	33,0	33,2

Stählin und Hofstetter berechnen $C_{10}H_8O_4$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

phen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth.

Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

<i>China regia</i>			<i>China flava</i>
	(Schwarz)	(Rembold)	Stählin u. Hofstetter
C	53,6	55,4	57,5
H	5,4	5,7	59,4
			4,6
<i>Ch. Huanoco (Lignoin)</i>			<i>China nova</i>
	(Hesse)	(Hlasiwetz)	
C	59,4	61,2	
H	5,8	5,1	

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, dass ein und dieselbe Chinarinde immer ein Chinaroth von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachstumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergibt sich folgende Uebersicht:

	Ber.		Gef.		
	C	H	C	H	
$C_{28}H_{34}O_{15}$	55,1	5,5	55,4	5,7	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{16}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{15}$	60,0	5,7	59,4	5,8	Lignoin (Hesse)
$C_{28}H_{30}O_{15}$	60,6	4,9	61,1	5,0	Chinoroth (Hlasiwetz)
$C_{28}H_{24}O_{13}$	59,1	4,3	59,4	4,6	Chinaphlobaphen (Stäh. u. Hofst.)
$C_{28}H_{22}O_{14}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmässigkeit in der Abnahme des Wasserstoffs und Zunahme des Sauerstoffs findet, wie bei Producten, die durch einen Oxydationsprocess auseinander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein

Multiplum von dem der *Chinasäure* ist, und damit leicht zusammen, dass die Chinaphlobaphene geben die Chinasäure, Protocatechusäure liefern, wenn sie mit Kali oxydirt. Es wäre darum interessant zu sehen, ob auch Chinasäure aus diesen Stoffen erhalten werden kann und ist das der Fall, so ist die Chinasäure wohl ein Setzungsproduct in den Pflanzen, so lange sie nicht in lösliche theile löslicher, in der Säftemasse circulirender Verbindungen sind wie die Chinagerbsäure, aus denen sie sich ablassen lassen.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stählin und Hofstetter's Phlobaphen aus *Pinus silvestris*.

Ich habe mir eine Quantität dieser Substanz ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, und Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen stellt, und es in der gewöhnlichen Weise mit Wasser lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidungen gaben.

Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen mit Wasser und Ausziehen mit Aether gewann ich eine kleine Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht vorhanden.

Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhianen, geben aber auch noch diesen Körper bei Saponification, und sonach kann man schon zwei Gruppen von Substanzen unterscheiden und sie gewissen Verbindungen die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Verbindungen
Chinasäure	Maclurin
Piperinsäure	Luteolin
Kaffeesäure	Catechin
Ferulasäure	Quercetin
Eugensäure	Scoparin
Guajakharzsäure	„
„	„
„	„
„	„

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth

Die Vermuthung, die man haben könnte, dass Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd, vorhin, als auch in ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äusseren Verhältnissen nach sehr ähnliches Präparat verwandeln lässt.

Die Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt. Bei 170° beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauren Flüssigkeit in Wasser fallen lässt.

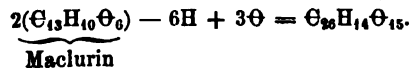
Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine grössere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grossen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dass es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getrocknet):

C	54,3	54,4
H	2,4	2,5

Woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (ber. C 55,1, H 2,5) ergibt.



Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dass man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen lässt, so entsteht nach ihm *) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure*.

Diese gab ihm bei der Analyse C 54,4 H 4,5 **).

Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschliessen.

Die Reihe der, wie ich glaube, zusammengehörigen Substanzen ist dann:

- $C_{26}H_{24}O_{12}$ Kastaniengerbstoff***),
- $C_{26}H_{22}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure,
- $C_{26}H_{24}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Kalilauge,
- $C_{26}H_{22}O_{11}$ Kastanienroth,
- $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?) Ratanhiaroth,
- $C_{26}H_{18}O_{12}$ (?) Filixroth.

*) Dies. Journ. 52, 464.

**) Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins

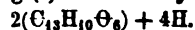


Diese Formel verlangt C 54,0, H 4,5.

In einem Bleisalz wurde 59,1 p.C. Bleioxyd gefunden. Für $C_{26}H_{14}Pb_6O_{13}$ berechnet sich 58,9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28,3 p.C. Kupferoxyd $C_{26}H_{15}Cu_5O_{13}$ würde 29,4 p.C. verlangen.

Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig nur annehmen, die Rufimorinsäure sei eine, dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Molekulargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, dass sie wasserärmer ist, und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

***) Rochleder, dies. Journ. 100, 346. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist,



So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so grösser ist sie im Leben der Pflanzen.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äusseren Bedeckungen, und bedingt mit durch sie auch den Charakter ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreichs wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltsten Theile, und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach Aussen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äussere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen lässt.

Man muss annehmen, dass alles Phlobaphen löslicher Form befindlich war.

In einer solchen ist es dann auch vielleicht zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Phlobaphenen und deren mögliche Beziehung zu Gerbsäuren hingewiesen habe.

Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten, welche primären und welches die secundären Producte der Gerbsäure-Verwitterungsprocesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phlobaphen und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Producte des Abbaues oder der Zerstörung der Gerbsäure sind.

Vermuthen lässt sich das letztere, denn sie sind frei nirgends gefunden, und es scheint, dass die Gerbsäure Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und dass die Gerbsäure der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Substanzen Producte einer Rückbildung sind, auf die nach der Metamorphose die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Glucosiden, Paarungen von Glucosiden und Substanzen aus den aromatischen Substanzen scheinen als Durchgangspunkte in diesen Metamorphosen, denen auch gewisse Harze eine Stelle einnehmen, wenn man unter diesem Namen nicht bloss die Producte der Terpene begreift.

Eine grosse Anzahl von Terpenharzen ist nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt, und sie können aus den Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O,$$

entstanden gedacht werden.

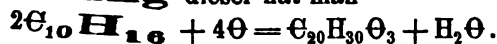
Dahin gehören das Terpentinharz, Bdellium, Copaiva, Elemi, Icica, Mastix, Sandrak

Die Verschiedenheiten der Eigenschaften der verschiedenen Terpene überträgt sich auch auf die Producte, die den Charakter schwacher Säuren haben.

Eine andere Gruppe solcher Harzsäuren

Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Laudanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. A.

Für die Bildung dieser hat man



Man erhält *künstlich* solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit *alkoholischer* Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den der letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde.

Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Oele waren 10—15 p.C. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom Campher verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Campherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben:

	Grm. Substanz	Grm. Kohlensäure	Grm. Wasser
I. Terpentinölharz	0,204	gaben 0,5552	und 0,1772
II. Lavendelölharz	0,3162	„ 0,8739	„ 0,2835
III. Wachholderölharz	0,2884	„ 0,836	„ 0,2698
IV. Kampherharz	0,2872	„ 0,8306	„ 0,2657

	I.	II.	$C_{20}H_{30}O_3$	III.	IV.	$C_{20}H_{30}O_3$
C	74,8	75,4	75,5	79,0	78,9	79,5
H	9,7	9,9	9,4	10,4	10,3	9,9

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer *angegriffen* und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte *sind* vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und,

wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen *).

Aus meinen, mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, dass die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenöls u. A. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoëssäure, Protocatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äussere amorphe, „harzige“ Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten**), chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeusserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Processe gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen

*) Ich verweise hieüber auf spätere Mittheilungen.

**) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, 16; im Auszuge: Centralblatt 1856, p. 756.

auch nur eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die grösste Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten, in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

LVI.

Notizen.

1) Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases.

Nach Gunning enthält auch das gut gereinigte Leuchtgas Ammoniak, z. B. das Amsterdamer 0,00075 Grm. NH_3 in 1 Liter, d. h. 1 C.-F. in 1000 C.-F. Gas.

Es war zu erwarten, dass das Sperrwasser des Gasometers mehr oder weniger damit gesättigt sein müsse und in der That enthielt das eine Gasometer des Amsterdamer Laboratoriums in 10 C.C. 0,192 Grm. Ammoniak oder Ammoniumbasen, und dies war zwei Jahre im Gebrauch gewesen.

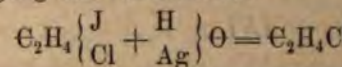
Dies Ammoniak verbrennt nicht im Bunsen'schen Gasbrenner, und wenn man über diesen eine mit reinem Wasser gefüllte Platinschale stellt, so enthält in weniger als einer Stunde das Wasser merkliche Mengen schwefelsauren Ammoniaks.

Da Kohlengas auch Schwefelverbindungen enthält, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, welches durch die starke Hitze in Bisulfat verwandelt wird und die Glascylinder der Argand-Brenner angreift. [Dies ist wohl keine genaue Interpretation des Vorgangs für die Entstehung des Beschlags der Glascylinder, der allerdings aus schwefelsaurem Ammoniak besteht. Es ist wohl vielmehr anzunehmen, dass im Moment

des Brennens der Schwefelkohlenstoff
zu Schwefelsäure sich oxydirt. W.]
(Chem.

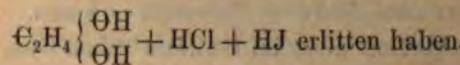
2) Umwandlung des Chlorjodäthyls

In der Hoffnung, dass $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClJ}$ in der Umwandlung vielleicht an Stelle des 1 At. Hydroxyl aufnehmen würde, während das Jod verbleibt und somit ein chlor- oder jodäthyl entstehen könnte, hat M. Simpson jenes Chlorjodäthyl in Silberoxyd zersetzt. Er wählte die Verhältnisse 1 Mol. des Chlorjodids 1 Mol. Silberoxyd. Der Ausgang des Versuchs so:



Aber das Resultat war ein anderes. Das Chlorjodäthyl wurde bei 200° C. in zugeschmolzenem Kolben erhitzt und das Filtrat destillirt wurde, ging über.

Es hatte sich also je 1 Mol. Chlorjodäthyl in Silberoxyd umgesetzt $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{J} \end{smallmatrix} + 2 \left(\begin{smallmatrix} \text{Ag} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{O} \right.$
 $\left. + \text{AgJ} \right.$ und da in obigem Versuche alles über Wasser verwandelt war, so musste die andere Hälfte des anwesenden Wassers die Zersetzung



In der That trat bei einem directen Versuch des Aethylenchlorjod mit Wasser eine Zersetzung ein und man erhielt Glykol, ein Theil desselben durch die freie Jodäthylsäure wieder in Jodäthyl verwandelt.

(Phil. Mag. [4])

LVII.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde.

Von

A. Grabowski *).

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Die wässrige Abkochung zerkleinerter Eichenrinde ist rothbraun und trübe. Versetzt man sie mit Schwefelsäure, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser behandelt schlammig wird und sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes grösstentheils wieder löst.

Dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nach verhält sich der Auszug der Eichenrinde ähnlich dem der Galläpfel, allein während bei dem letzteren diese Fällung wesentlich aus Tannin besteht, aus welchem sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether Gallussäure gewinnen lässt, erhält man aus der Schwefelsäurefällung des Eichenrindenauszugs bei der gleichen Behandlung nur Spuren dieser Säure, statt deren aber eine Ausscheidung eines rothen, amorphen Körpers, des *Eichenroths*.

Der Hauptbestandtheil der Eichenrinde ist, nächst dem in ihr abgelagerten Phlobaphen, eine amorphe, durch essigsaures Blei fällbare Gerbsäure, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt. Ihre Zersetzungsproducte sind das erwähnte Eichenroth und Zucker.

Die gewöhnliche Methode der Bleifällung ist auch hier die beste, die Gerbsäure zu isoliren.

Fällt man das Rindendecoct fractionirt, entfernt den ersten kleineren schmutzigbraunen Antheil des Niederschlags und sammelt nur die spätere, lichtere Partie von reinerer Farbe, wäscht diese aus, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so hinterbleibt die Gerbsäure als gelbbraune amorphe Masse.

*) Nachtrag zu der Untersuchung: „Ueber einige Gerbsäuren.“
Dies. Journ. 101, 97 u. 105, 360.

Ihre wässrige Lösung wird von Leim und steinlösung gefällt; sie giebt mit Eisenchlorid artige Reaction und diese Färbung wird auf Soda roth.

Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erhalten, lässt sie das Eichenroth herausfallen, Filtrat von diesem findet sich Zucker, der so wurde wie in früheren Abhandlungen beschrieben.

Er erschien als gelblicher Syrup von der Reactionen, verträgt längeres Trocknen im Wasser ohne sich zu bräunen und wurde daher vor der eine Zeit lang einer Temperatur von 60° ausgesetzt.

Die Analyse gab:

$$C_{12}H_{18}O_9$$

C	47,1	47,1
H	5,9	5,8

Von der Abwesenheit der Gallussäure (bezie des Tannins) in der Eichengerbsäure überzeugt dadurch, dass man die nach dem Kochen mit Soda erhaltene, vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit mehrmals ausschüttelte. Der Aether hinterliess Verdunsten nur Spuren eines amorphen, braun standes *).

Das *Eichenroth* zeigt die allgemeinen Eigenschaften braunen, amorphen Körper, die man auch aus Gallussäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak auf u

*) Mit einiger Sicherheit, aber auch nur durch qualitative Reactionen und Gegenproben konnte Gallussäure nachgewiesen werden. Einmal die Abkochung von 5 Pfund Rinde total mit Wasser gefüllt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Gallussäure zersetzt und das Filtrat mit einem Ueberschuss der Säure gekocht wurde.

Die vom Eichenroth befreite Flüssigkeit gab an Aether eine amorphe, extractartige Masse einige Milligramme einer Substanz ab, welche die Reactionen der Gallussäure zeigt. Sie hat in früheren Versuchen in der Eichenrinde weder Tannin noch Gallussäure gefunden. Es ist sehr möglich, dass Rinden von älterem Alter gar nichts davon enthalten und jedenfalls kommt mit Eichenlohe diese Stoffe kaum in Betracht.

durch Salzsäure wieder fällen. Ebenso löst es Weingeist und fällt es Wasser.

Es wurde dieser Reinigung unterzogen und zuletzt lange mit Wasser ausgewaschen.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate von mehreren Bereitungen gaben den Kohlenstoffgehalt zwischen 57,2 und 59 p.C., den Wasserstoffgehalt zwischen 4,2 und 4,5.

Das Eichenroth ist wenig verschieden von dem *Eichenphlobaphen*.

Dieses letztere wurde aus der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak ausgezogen und aus der braunen Lösung mit Salzsäure gefällt *).

So gereinigt wie das Eichenroth gab die bei 120° getrocknete Substanz

	in 100 Th.	
C	55,4	55,3
H	4,3	4,4

Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune, flockige Calcium- und Baryumverbindungen.

Nach sorgfältigem Waschen wurden sie auf Porcellan ausgetrocknet, zerrieben und für die Analyse bei 130° getrocknet.

Die *Calciumverbindung* und die *Baryumverbindung* gaben annähernd die Formeln:

	$C_{26}H_{24}O_{14}$	$C_{26}H_{22}CaO_{14}$	$C_{26}H_{22}BaO_{14}$
C	55,7	52,2	44,9
H	4,3	3,7	3,2
		Ca 6,7	Ba 19,7

Oxydirt man das Eichenphlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat und trennt die Producte, so wie früher mehrfach beschrieben wurde, so findet man als Endproducte *Phloroghin* und *Protocatechusäure*, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bot.

Bei einem andern Versuche dieser Art, wo die Hitze

*) Ein Theil Eichenphlobaphen ist auch in der Abkochung der Rinde (wahrscheinlich durch etwas Alkali gelöst) enthalten.

Es geht in die Fällung über, die Schwefelsäure darin hervorbringt, und bleibt zurück, wenn man diese mit viel Wasser behandelt.

etwas andauernder gewesen war, war die letztere in *Brenzcatechin* verwandelt worden.

Ein dritter Versuch endlich, der bald nach der stoffentwicklung unterbrochen wurde, gab eine zucker fällbare, und dadurch von Phloroglucin krystallisirte Verbindung, deren Reactionen von Protocatechusäure darin etwas abweichend waren. Die Lösung von Eisenchlorid nicht grün, sondern gefärbt wurde; ihre Analyse wies weniger Krystallwasser aus, als der Protocatechusäure, von der sie übrigens wahrscheinlich nicht frei war.

Ihre Menge war jedoch zu einer weiteren Untersuchung ihrer Verhältnisse nicht ausreichend. Sie scheint ein Glied dieses Oxydationsprocesses zu sein, die Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure in dieser Richtung wäre der Versuch später zu nehmen.

Das Eichenphlobaphen reiht sich also einer Reihe verwandter Substanzen an, denen die Bildung von Protocatechusäure bei der Oxydation der Eichenphlobaphen gemeinsam ist. Auf denselben Kohlenstoffgehalt vergleicht sich ihre Zusammensetzung wie folgt:

$C_{26}H_{24}O_{12}$	Kastaniengerbstoff,
$C_{26}H_{22}O_{13}$	} Oxydationsproducte desselben
$C_{26}H_{24}O_{13}$	
$C_{26}H_{24}O_{14}$	Eichenphlobaphen,
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Kastanienroth,
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Ratanhiaroth,
$C_{26}H_{18}O_{12}$	Filixroth.

LVIII.

Ueber die Bestandtheile der Tormentillwurzel.

Von

O. Rembold.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden hatte*), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den saurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Ellagsäure und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, Gewinnung derselben bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringere und unzuverlässigere ist.

Ich habe in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden, aber bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass sich ihr Gerbstoff in der Phlobaphen überführen lässt, welches mit Ellagsäure oxydirt Protocatechusäure und Phloroglucin liefert, ich habe ausserdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge Chinarinden bisher für charakteristisch gehaltenen Chinovassäure aufgefunden.

Das wässrige Decoct der gröblich gestossenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit etwas eingeeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blassröthlich, der letztere (b) fast weiss. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure noch

*) Dies. Journ. 102, 62.

einen anderen krystallisirten Körper, sondern einer amorphen extractartigen Substanz ab.

Mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht, schied sich rothbraunes amorphes Tormen in kleinen Mengen Chinovasäure aus.

(Gegen Aether als Lösungsmittel verhält sich die Substanz nach dem Kochen mit Schwefelsäure wie bei der Behandlung).

In der vom Tormentillroth getrennten Flüssigkeit Zucker enthalten.

(Gewonnen durch Ueberführen der Substanz in schwefelsaures Blei, Entbleien des Filtrats mit Wasserstoff, Eindampfen, Reinigen mit Kohle.)

Honiggelber Syrup von den bekannten Zuckerarten. Bei 60° getrocknet und analysirt gab er:

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,6	39,8
H	6,6	6,8

Verdampft man A bis zum Extract, und kocht das mit concentrirter Kalilauge durch etwa zwei Stunden, dann mit Schwefelsäure ab, filtrirt und schüttelt aus, so geht in den ätherischen Auszug eine Chinovasäure, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether von einem zweiten Körper, der sich im Rückstande des Aethers befindet. Dieser ist dunkel färblich, krystallinisch, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenscheinung.

Bei der Analogie des Verhaltens hatte es den Anschein, dass diese Substanz bloß eine Chinovasäurebestandtheil verunreinigte Protocatechusäure sei, die kleine Menge verfügbaren Materials ließ keine Entscheidung hierüber nicht zu. Phloroglucin war nicht vor.

Tormentillroth. Das, wie vorhin angegeben, rohe Product enthält noch eine kleine Menge Chinovasäure, die man am besten durch eine Behandlung mit Aether abtrennt. Die Chinovasäure geht in Lösung,

mentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswäscht.

Dann zersetzt man sie noch feucht mit Salzsäure, filtrirt und wäscht wieder aus, löst endlich den Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak, und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Rothbrauner amorpher Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene.

Bei 125° getrocknet gab die Analyse:

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5536 Grm. Kohlensäure und 0,0954 Grm. Wasser.

In 100 Theilen: C 61,2, H 4,3.

Das Tormentillroth hat sonach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Ratanhiaroth von Grabowski und das Kastanienroth von Rochleder und ist damit wahrscheinlich identisch, denn es giebt wie diese beiden, bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali *Protocatechusäure* und *Phloroghuctin*, die nach bekannter Methode getrennt und erkannt wurden.

Die aus dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B war fast farblos, und gab beim vorsichtigen Verdampfen unter schwach gelbröthlicher Färbung der Flüssigkeit einen entsprechend gefärbten amorphen zerreiblichen Rückstand von *Tormentillgerbstoff*. Es fand sich, dass derselbe bei 120° getrocknet beinahe dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tormentillroth, in welches er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt, wobei kaum Spuren von Zucker nachweisbar waren.

			$C_{20}H_{22}O_{11}$
C	60,8	60,7	61,2
H	4,6	4,7	4,3

Eine ähnliche Verwandlung erfährt der Kastaniengerbstoff, der sich, bei 100° getrocknet, von dem daraus gebildeten Kastanienroth nur durch $+H_2O$ unterscheidet.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine grössere aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffs

enthält offenbar die Flüssigkeit A, aus der beim Schwefelsäure neben dem Tormentillroth etwas erhalten worden war. Der letztere scheint vorn Chinovin herzuführen, welches in Zucker und C spaltbar ist *).

Chinovasäure lässt sich überdies aus der Wu reichlich nach folgendem Verfahren gewinnen:

Man kocht sie zweimal mit dünner Kalkmilch das Decoct und macht es mit Salzsäure sauer.

Der herausfallende voluminöse, flockige, schlie ße Niederschlag wird ausgewaschen, in Bary theilt, aufgekocht und filtrirt. Am Filter bleibt n er Rest, der das Phlobaphen enthält.

Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gef gewaschene Niederschlag in viel Alkohol heiss diese noch röthliche Lösung mit Thierkohle bis Entfärbung gekocht.

Destillirt man nun von dem Filtrat eine Weingeists ab, so fällt die Säure als farbloses s stallpulver heraus, ein starkes Stossen der Flu ursachend.

Man trennt dasselbe von der Mutterlauge, d dampfen noch eine weitere Quantität liefert, und Krystalle mit kaltem Alkohol. Sie sind blenden sehr scharf ausgebildeten mikroskopischen Form allen den Eigenschaften, die Hlasiwetz zuletzt Säure, die homolog ist mit der Phtalsäure, ange

$$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$$

C	73,5	73,9	73,8
H	9,8	9,9	9,7

*) Ann. d. Chem. **111**, 182.

LIX.

Ueber die Isodulcitsäure.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Isodulcit wurde von Hlasiwetz und Pfaundler der Zuckersäure genannt, der durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus Quercitrin erhalten wird *).

In der betreffenden Abhandlung ist schon erwähnt, dass aus demselben eine, der Zuckersäure ähnliche Säure erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung später folgen sollte.

Von Prof. Hlasiwetz mit dem Material versehen, habe ich auf seine Veranlassung die folgenden Versuche ausgeführt.

15 Grm. Isodulcit wurden mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in einem Kolben oxydirt und die Flüssigkeit unter fortwährender Zugabe neuer Säuremengen so lange im schwachen Sieden erhalten, als die Bildung rother Dämpfe andauerte. Nach einer Stunde war die Reaction beendet; das Ganze wurde dann in eine Schaal gebracht, auf dem Wasserbade der grösste Theil der Salpetersäure verjagt, dann der Rest mit Wasser gehörig verdünnt, bis zur beginnenden alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, und die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt.

Der reichlich entstandene weisse Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen und unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit gab nun in der Wärme verdunstet einen schwach gefärbten Syrup, gelinder, wenn auch erst nach wochenlangem Stehen, krystallisirte. Die Krystalle sind körnig, glasartig, durchsichtig, mit Thierkohle leicht zu entfärben, kaum in Weingeist, leicht in Wasser löslich, von rein und angenehm saurem Geschmack, ohne reducirende Wirkung auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd.

Im Wasserbade schmelzen sie, verlieren Gewicht und bräunen sich. Uebereinstimmend von so getrockneter Substanz bei der Analyse halten *).

Ueber Schwefelsäure getrocknet aber welche sich den Gehalten einiger untersuchen schliessen und zur Formel $C_6H_{10}O_9$ führen.

	$C_6H_{10}O_9$	I.	II.
C	31,9	31,5	31,8
H	4,4	4,7	4,8

Baryumsalz. a) Erhalten durch Absättigung. Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum trübte sich nach dem Auskühlen und liess krystallinischen Niederschlag fallen. Die Mutterlauge beim Eindampfen eine weitere Quantität.

b) Weisses Niederschlag, entstanden in Ammoniak abgesättigten Säurelösung durch Chlorid.

Er wurde etwas ausgewaschen, dann abgepresst.

In grösseren Wassermengen ist er löslich. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz.

	$C_6H_8Ba_2O_9$	a.	b.
C	19,9	19,5	19,0
H	2,2	2,6	2,3
Ba	38,0	38,3	37,7

Calciumsalz. Es wurden zwei Salze a und b beim vorigen Salz befolgten Darstellungsweise erhalten. Dieselben äusseren Verhältnisse zeigten. Getrocknet.

	$C_6H_8Ca_2O_9$	a.	b.
C	27,3	27,3	—
H	3,0	3,2	—
Ca	15,2	15,6	15,6

Kadmiumsalz. Wie die vorigen Salze. Undeutlich krystallinische Ausscheidungen und

*) Gefunden wurden:

nach 5stünd. Trocknen nach 7stünd. Trocknen

	36,3	35,5	40,0
C	36,3	35,5	40,0
H	3,7	4,0	3,2

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{CdO}_9$$

C	21,4	21,2
H	2,4	2,7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Säure hervorbrachte, gab sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 120° getrocknet:

	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Pb}_3\text{O}_9$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Pb}_4\text{O}_9$	Gef.
C	13,5	11,3	12,0
H	1,3	0,9	1,3
Pb	58,1	65,1	64,0

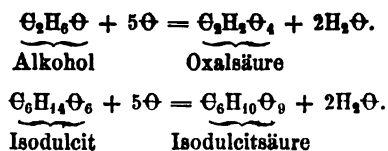
Ammoniumsalz. Eine, mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure erstarrt, nachdem sie syrupdick geworden ist, bei sehr langem Stehen zu strahliger, hygroskopischer Krystallmasse. Durch Fällen einer Lösung derselben mit Silbernitrat entsteht ein

Silbersalz in Form eines weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlags, der sich im Licht etwas färbt.

Die verfügbare Menge Materials liess eine weitere Ausdehnung der Versuche über die Isodulcitsäure vorläufig nicht zu. Ihrer empirischen Formel nach ist sie das sauerstoffreichste Glied einer Reihe von Verbindungen, die mit dem Milchsucker beginnt:

- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ Milchsucker,
- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ Diglycoläthylensäure und Isodiglycoläthylensäure,
- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$?
- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ Zuckersäure,
- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_9$ Isodulcitsäure.

Die Isodulcitsäure entsteht aus dem Isodulcit so wie die Oxalsäure aus dem Alkohol.



Von einer solchen directen Addition vom Campher aber natürlich bei der Einwirkung des Kaliumcamphers nur dann die Rede sein, wenn man annimmt, dass derselbe durch die Zersetzung eines zweiten Moleküls von Campher disponibel wird, wobei *Cymol* entstehen müsste:



oder



Ich kann jedoch über das Vorhandensein von *Cymol* neben der Campholsäure keine directen Beweise anführen. Indessen muss man die Schwierigkeit, es unter diesen Umständen aufzufinden, berücksichtigen.

Es müsste nach der vorstehenden Beschreibung in dem abgepressten Steinölmengen enthalten sein, in dem noch freier Campher und Borneol aufgelöst.

Eine Trennung durch fractionirte Destillation von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg und erwies sich bei einem Versuch als unausführbar.

Da nach den Erfahrungen Kraut's das *Cymol* ein krystallisirbares Dinitrocymol giebt, so wurde mit dem öligen Gemische eine Behandlung nach seiner Methode versucht (vergl. Ann. d. Chem. 92, 70).

Es entstanden drei Flüssigkeitsschichten, die untere gelbrothe die nitrirten Producte enthielt; oben das Steinöl. Die nitrirte Schicht auf einer Schale überlassen, verdickte sich bei langem Stehen ohne zu bilden; ebenso wenig konnte durch Lösungsmittel ein krystallisirter Körper abgeschieden werden.

Zuletzt wurde versucht, das vermuthete *Cymol* mit Chromsäure zu oxydiren und zu diesem Zweck ein Gemisch 8 Stunden lang in einem Kolben mit einer Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Dabei war das Steinöl und der darin gelöste Campher grösstentheils unangegriffen geblieben und konnte durch einen Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit abgetrennt werden. Diese, die übrigens nur dunkelbraun gefärbt war, gab an Aether eine ganz kleine Menge eines

in Wasser fast unlöslichen Substanz ab, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in der Form undentlicher, mikroskopischer Kryställchen erhalten wurde. Zu vergleichenden Versuchen war ihre Quantität, die nur einige Milligramme betrug, unzureichend.

In einem späteren Bericht theilt Baubigny mit (Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 71), dass sich, wie er experimentell nachgewiesen hat, bei der Einwirkung des Natriums auf eine Lösung von Campher in Toluol kein Wasserstoff frei entwickelt, sondern, sich einem andern Theil des Camphers hinzufügend, *Borneol* bildet.



Das Borneol ist von ihm analysirt worden.

Auch bei meinen Versuchen liess sich die Gegenwart dieser Verbindung nachweisen, welche sich, gemischt mit Campher, in der aus der Reaction hervorgehenden Masse befindet, die man von dem ölligen Antheil abpresst, und mit Wasser ausgelaugt hat.

Um das Borneol von dem beigemischten Campher zu trennen, wurde, wie auch Baubigny that, nach Berthelot's Angaben verfahren (Chim. org. fondée sur la synthèse 1, 147), das Gemisch mit Stearinsäure erhitzt, der Campher absublimirt, und das Borneol aus dem Rückstand mit Natronkalk abgeschieden.

Das, durch mehrmaliges Sublimiren gereinigte, in allen Eigenschaften mit Borneol übereinstimmende Präparat gab bei der Analyse:

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,8885 Grm. Kohlensäure und 0,334 Grm. Wasser.

$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$$

C	77,9	77,2
H	11,7	11,8

LXI.

Zersetzung der Camphersäure durch Alkali

Von

H. Hlasiwetz und A. Grabowski

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad.

Das Verhalten verschiedener organischer Säuren, besonders der Säuren, zu Aetzkalken, ist sehr lehrreich, wo bei hoher Temperatur die Schmelzpunkte des Alkalis, zugleich oxydierende Platz greifen, so dass die Reaction gegen trockene Destillation bei Gegenwart einer Alkalienstanz sich darstellt.

Von diesen Fällen sind mehrere gegeben, die beweisen, dass der Versuch bei schematischen, z. B. homologen Verbindungen, die Regelmässigkeit der Zersetzungsproducte ergiebt. Der Schluss auf die Constitution der Verbindungen lässt sich nicht ziehen.

So zerfallen die der Acrylsäure homologen Säuren sämmtlich in Essigsäure und eine dieser Säuren, wobei Wasserstoff entwickelt wird.

Indessen lässt sich für Säuren andere Verhältnisse, sie auch manches ähnliche im Verhalten, die Verhältnisse u. dergl. zeigen, nicht immer. Das Zerfallen voraussagen, ja man findet so Ausnahmen bezüglich der Zersetzungsfähigkeit, besonders dann, wenn das Alkali im Ueberschuss angewendet war.

So weiss man z. B. wie leicht Benzoëssäure, Kohlensäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure und Kohlensäure zerfallen.

Man überzeugt sich aber leicht, dass, wenn man Säuren mit einem Ueberschuss von Aetzkalk zerlegt, die Zersetzung nur zum kleinsten Theile und höchst langsam vor sich geht, wenn man gleich die Operation in der Zeit unterhält.

Der Ueberschuss des Alkalis wirkt

dernd; er schützt die genannten Säuren vor einer Zersetzung, der sie sonst so leicht unterliegen, was theoretisch betrachtet nicht nur nicht vorauszusehen, sondern sehr zu bezweifeln war, zumal die Temperatur allein schon hätte hinreichen können, sie in ihrem Bestand zu gefährden, und selbst Verbindungen von der Zersetzlichkeit der Protocatechusäure, Gallussäure, zeigen unter diesen Verhältnissen eine überraschende, vorläufig kaum zu erklärende Beständigkeit.

Da, wo bei solchen Operationen aber Zersetzungen eintreten, sind die Producte meistens für die Verbindungen so bezeichnend, dass es nur der Ausdehnung der Versuche auf ganze Reihen bedarf, um zu allgemeinen Folgerungen zu führen.

Wir haben gesucht, die Reaction bei einem Studium des Camphers und seiner Derivate zu verwerthen; Verbindungen, deren Beziehungen man zwar richtig bestimmt zu haben scheint, deren innere Constitution aber noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wir beabsichtigten unsere Untersuchung mit der Camphinsäure zu beginnen; allein die Darstellung grösserer Mengen dieser Säure ist so schwierig und zeitraubend, dass wir bald die leichter zu beschaffende Camphersäure wählten.

Durch Erhitzen camphersaurer Alkalien erhält man Phoron; durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien aber bilden sich, wie wir fanden, constant vornehmlich drei Producte, sämmtlich Säuren, deren Trennung und Eigenschaften wir hiermit beschreiben wollen.

Wir konnten leider die Untersuchung nicht ganz zu Ende führen, weil wir beide unseren Wohnort zu verändern genöthigt waren.

Was wir festgestellt haben beschränkt sich auf folgendes.

Schmilzt man Parthien von etwa 15 Grm. Camphersäure mit der dreifachen Menge Aetzkali in einer Silberschale so lange bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, mässigt dann das Feuer und erhitzt weiter bis der Schaum wieder einsinkt, löst dann die Schmelze in Wasser auf und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich bei gelungener

Operation nur eine kleine Menge eines braunen Oels aus, welches man durch ein nasses Filter

Man bemerkt beim Absättigen sogleich Geruch nach Fettsäuren. Aus der filtrirten Flüssigkeit trennen nun die Zersetzungsproducte durch mehrmaliges Ausziehen mit Aether ausgezogen werden.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und nun der flüchtige Theil

Das saure Destillat wurde mit Ammoniak durch Verdunsten concentrirt, und dann mit Kaliumsalpeter ein Silbersalz dargestellt, welches sogleich ein weißer, krystallinischer Niederschlag

Bei der Verunreinigung des käuflichen Chlorkalium gelangt aber bei dieser Bereitung etwas Chlorsilber in das Präparat, und es ist daher die Lösung des Ammoniaksalzes zu erhitzen, die Lösung von Silbersalpeter zu zersetzen, filtriren und im Dunkeln krystallisiren zu lassen.

Mehrere Bereitungen ergaben das Salz ein bestimmtes Aussehen; kleine, warzige oder körnige Aggregaten, welche in kaltem Wasser abgewaschen, zuerst über Wasser, dann bei 100° getrocknet, analysirt wurden.

Die erhaltenen Zahlen von drei Präparaten sind nicht übereinstimmend, allein sie zeigten doch alle auf buttersaures Silber, oder ein Gemisch von valeriansaurem Silber bezogen werden können.

	$C_4H_7AgO_2$, $C_6H_9AgO_2$		Gef.	
C	24,6	28,7	23,4	29,5
H	3,6	4,3	3,3	4,5
Ag	55,4	51,7	56,4	51,7

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dass der in der Retorte verbleibenden Theil der nichtflüchtigen Substanz eine befindet, welche die Eigenschaft besitzt, sich in ein unlösliches Kalksalz zu verwandeln, wenn man es mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorealcium versetzt, dann erhitzt.

In der Kälte bleibt alles unverändert; bei Erwärmen entsteht eine reichliche Ausscheidung

zes, welches aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern besteht.

Dieses Verhalten wurde benutzt, um diese Säure zu isoliren.

Der ganze Rückstand von der Destillation wurde, wie angegeben, behandelt, das herausgefallene Salz abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die davon abgelaufene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet.

Das Kalksalz selbst, noch etwas gefärbt, wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt, dann vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und die ganze wasserklare Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein kaum gefärbter syrupöser Rückstand, der mit Wasser aufgenommen (wenn er sich milchig trübt, durch ein nasses Filter klar filtrirt) und wieder etwas eingedampft wird. Bald bilden sich dann farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, Körner und Rinden.

Durch Abspülen mit kaltem Wasser entfernt man eine geringe Menge Mutterlauge und nach einmaligem Umkrystallisiren hat man die Verbindung völlig rein. Sie ist von starkem rein sauren Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 114° C.

Bei der Destillation für sich liefert sie, ohne dass ein Rückstand in der Retorte bleibt, ein wasserhelles Oel, welches erst nach einigen Stunden Krystalle ansetzt.

Diese gleichen in ihrem Verhalten der früheren Verbindung und gaben namentlich noch die charakteristische Kalkreaction.

Wir haben die *Säure*, das *Kalksalz* und ein *Silbersalz* analysirt.

Das *Kalksalz* ist im reinen Zustande ein kreideweisses, leichtes, krystallinisches, beim Reiben elektrischwerdendes Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der auf Zu-

satz von salpetersaurem Silber zu einer mit An-
 tralisirten Lösung der Säure erscheint und in gr-
 sermengen löslich ist. Er ist ziemlich lichtbest-

Die Analysen ergaben:

Säure.



C	52,5	52,6	52,4
H	7,5	7,6	7,7

Kalksalz.



C	42,2	42,3	42,0
H	5,0	5,1	5,1
Ca	20,2	19,8	19,9

Silbersalz.



C	22,5	22,5	22,6
H	2,7	2,7	2,8
Ag	57,8	57,5	57,7

Wie man sieht, hat diese Säure die Form-
 nannten *Pimelinsäure* und ist ohne Zweifel ident-
 der unter diesem Namen beschriebenen Verbind-

Bei den widersprechenden Angaben über
 Laurent, Bromeis, Marsh, Wirz und zuletzt
 scheint es erwünscht, nunmehr ein Material und
 der Darstellung zu besitzen, die stets zu einem u-
 leicht rein darzustellenden Präparat führt.

Die Verschiedenheit der früher untersuchten
 schon die Angaben über die Schmelzpunkte, wo-
 114°, Bromeis 134, Marsh 114—115 und Wi-
 Unsere Säure schmolz bei 114°.

Wir besitzen schon einen Vorrath von Mat-
 genaueres Studium derselben, welches wir un-
 ausführen zu können. Hierbei wollen wir besond-
 stoffreicheren Säuren zu erhalten suchen, die z-
 Verhältniss stehen müssen, wie Aepfelsäure u-
 zu Bernsteinsäure.

Gerhardt führt an, beim Schmelzen der
 mit Kalihydrat bilde sich Valeriansäure und Ox-
 haben den Versuch noch nicht wiederholt; verl-

Zersetzung in dieser Weise, so wäre die von uns neben Pimelinsäure gefundene Fettsäure vielleicht nur ein secundäres Product aus der Pimelinsäure und nicht ein primäres aus der Camphersäure.

In der oben mit A bezeichneten Flüssigkeit ist noch eine Säure enthalten, die in folgender Weise daraus erhalten wurde.

Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, das noch etwas gefärbte Filtrat mit Thierkohle gekocht, dadurch entfärbt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren einen fast farblosen, sehr sauren Syrup, der immer noch eine Beimengung der flüchtigen Fettsäuren enthält, die man durch Destillation ab scheiden kann.

Eine Trennung von diesen lässt sich durch Fälln seiner wässerigen Lösung mit Bleizucker bewerkstelligen.

Auf diesen Zusatz fällt ein weisser, käsiger, schwerer Niederschlag heraus, aus dem man die Säure wieder durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff gewinnen kann.

In der Flüssigkeit, die von der, durch Bleizucker entstandenen Fällung abläuft, fällt Bleiessig noch einen weiteren Theil, der sich mit dem ersten als identisch erwies, wesshalb man gleich anfangs total mit basischem Bleisalz ausfällen kann.

Die, durch gelindes Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene Säure, ihrer Menge nach eines der Hauptproducte der Zersetzung der Camphersäure, nimmt keine feste Form an; ist eine äusserlich der Camphresinsäure Schwanert's *) ähnliche Verbindung, lässt sich aber von dieser schon dadurch unterscheiden, dass sie mit Silberlösung keine Fällung giebt.

Ein Silbersalz entsteht erst, wenn man sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt hat und auch dann nur in etwas concentrirter Lösung.

Es ist weiss, amorph und wenig veränderlich an der Luft.

Mit kohlensauren Erden abgesättigt erhält man Lösungen

*) Ann. d. Chem. 128, 77.

von Salzen, die gummiartig eintrocknen. Es ist der amorphen Beschaffenheit der Säure, sie von vollkommener Reinheit zu erhalten.

Wir müssen die etwas abweichenden Zahlen, der Analyse derselben, so wie ihres Blei- und Silbergehalts, auf kleine Mengen von Nebenbestandtheilen und führen deshalb vorläufig nur an, dass sie $C_{10}H_{16}O_5$ wahrscheinlich machen, die einer Oxycampher entspräche.

Es hätte sich vermuthen lassen, dass dieses intermediäres Product der Zersetzung der Campher mit Kali sei, aus welchem die gefundene Pimelinsäure entstanden ist.

Sie wurde daher einem Theil nach neuerdins bis zur Wasserstoffentwicklung geschmolzen und nach dem früher beschriebenen Verfahren nach Pimelinsäure zerlegt. Es konnte jedoch keine gefunden werden; fast die ganze angewandte Menge wurde als solche wieder erhalten.

Bei der trockenen Destillation geht ein, meistens gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel über, welches pfefferartig riecht.

Darin bilden sich bald Krystallblättchen, die wegen der dickflüssigen Beschaffenheit der Masse nicht durch Abpressen reinigen lassen.

Kocht man jedoch, ohne sie zu trennen, das Oel haltend mit Wasser aus, so löst sich bis auf einen kleinen Theil öliger Substanz die Hauptmenge zu einer, fast vollkommen klaren Flüssigkeit, die durch ein nasses Filter leicht in eine feine, blätterige, der Benzoësäure ähnliche Krystallmasse schiessen lässt. Diese können aus verdünntem Wasser durch krystallisiren erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich.

Ihrer Menge nach sind sie der kleinere Theil der Zersetzungsproducte der syrupösen Säure; der grössere Theil wird in wässriger Lösung, aus der sie sich bildeten, durch Verdunsten hinterbleibt beim Verdunsten dieser wieder als dicker, loser Syrup von der Zusammensetzung und dem Verhättniss der ursprünglichen Säure, die demnach zum Theil des

Die Krystalle zeigten die Zusammensetzung des *Camphersäureanhydrids*.

$$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$$

C	65,9	65,5	65,4
H	7,7	7,7	7,7

LXII.

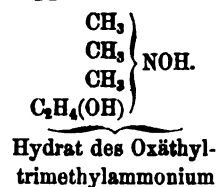
Synthese des Neurins.

Von

Ad. Würtz.

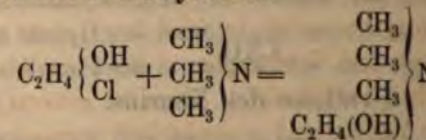
(Compt. rend. t. 65, p. 1015.)

Bekanntlich hat Liebreich aus dem Gehirn eine Phosphor and Stickstoff enthaltende Substanz gewonnen, welcher er den Namen Protagon gegeben hat. Wird dieser Körper der Einwirkung einer Lösung von concentrirtem Barytwasser unterworfen, so spaltet er sich in Phosphorglycerinsäure und eine starke Base, das Neurin. Baeyer hat kürzlich gezeigt, dass das Neurin eine Oxäthyl enthaltende Base ist, welche ein Hydrat des Oxäthylammonium repräsentirt, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 Methylgruppen vertreten sind:



Diese Thatsache hat ihn zu der Annahme geführt, dass die Synthese des Neurins ausgeführt werden könne durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylammoniumhydrat, welches sich, wie ich gezeigt habe, gleichzeitig mit anderen Oxäthyl enthaltenden Basen bei Einwirkung des Aethylenoxyd auf Ammoniak bildet. Bis jetzt habe ich nur geringe Mengen dieser reinen Base oder ihrer Chlorverbindung erhalten können, weil es schwer ist, sie von der Chlorverbindung des Oxäthylammonium zu trennen. Ich habe zur Darstellung dieser Basen noch einen anderen Weg gezeigt, näm-

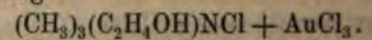
lich die Behandlung des Aethylenchlorhydrats. Diese Methode hat mich zu einer Synthese des Neurins geführt. Das Chlorhydrat oder das Chlorür des Oxäthyltrimethylammoniums durch directe Addition der Elemente des hydrats und des Trimethylamins.



5 Grm. Trimethylamin wurden mit 10 Gm. Aethylenchlorhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Nach Verlauf von 24 Stunden liess man abkühlen und sah die Röhre sich mit schönen farblosen Krystallen füllen. Diese Krystalle lösen sich in absolutem Alkohol und beim Erkalten scheidet sich ein Niederschlag ab, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Aethylenchlorhydrat löst sich in Wasser; wenn er jedoch eine Spur Wasser enthält, vereinigt sich der Niederschlag am Boden der Röhre mit einer dicken Flüssigkeit. Die Krystalle, welche das Oxäthyltrimethylammonium darstellen, sind sehr zerfliesslich.

Wenn man zur wässrigen Lösung der Verbindung eine mässig concentrirte Lösung von Goldchlorid fügt, so sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag ist, wie Baeyer gezeigt hat, sehr zerfliesslich; er löst sich in siedendem Wasser, aus dem er beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt.

Zusammensetzung



Ich habe diese Goldverbindung mit einer wässrigen Lösung verglichen, welches ich Herrn Liebreich verdanke. Beide aus dem Gehirn stammenden Neurin darstellen, sind unter dem Mikroskop in Blättern krystallisirt, welche nach der Messung identisch scheinen.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Oxäthyltrimethylammoniums eine Lösung von

fügt, so bildet sich kein Niederschlag, und setzt die Flüssigkeit erst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle ab; aber auf Zusatz von Alkohol bildet sich sogleich ein Niederschlag, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NCl} + \text{PtCl}_2$ zukommt.

Wenn man das Chloroxäthyltrimethylammonium mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, so wird das Hydrat abgeschieden, welches nach dem Verdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe zersetzt sich beim Erhitzen, unter Verbreitung eines lebhaft ammoniakalischen Geruchs.

Die angeführten Analysen so wie die Art der Bildung der Oxäthylenbase scheinen mir allen Zweifel über ihre Zusammensetzung zu beseitigen, welche die des Neurins ist. Es bleibt noch übrig, die beiden Körper genau zu vergleichen, um zu entscheiden, ob nicht vielleicht ein Fall ganz feiner Isomerie vorliegt.

LXIII.

Identität des künstlichen und natürlichen Neurins.

Von

Ad. Würtz.

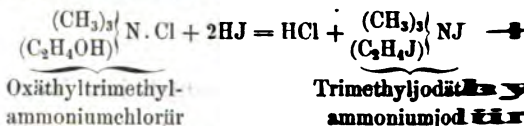
(Compt. rend. t. 66, p. 773.)

Vor einiger Zeit habe ich die ersten Resultate meiner Untersuchung über das Neurin mitgetheilt, welches ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat erhielt. Das Chlorhydrat des Trimethyloxäthylammoniums schien mir identisch zu sein mit dem Chlorhydrat des aus dem Gehirn dargestellten Neurins. Beim Auflösen der trockenen Salze in Alkohol, welcher vorsichtig mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt war, wurden beide in langen zerfliesslichen Nadeln erhalten. Das Chlorhydrat des natürlichen Neurins wurde durch Schwefelwasserstoff vom Goldchlorid getrennt, und die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbad, dann im luftleeren Raum verdampft.

Die Chlorplatinverbindung des Trimethyloxäthylammoniums ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Wiederauflösen des durch Alkohol gebildeten Niederschlags in Wasser und freiwilliger Verdampfung des Wassers scheidet es sich in prachtvollen klinorhombischen Krystallen von orangerother Farbe ab, die leicht von beträchtlicher Grösse und gut ausgebildet erhalten werden können.

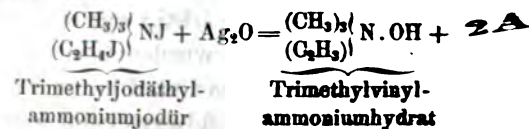
Bei der Umwandlung des Chlorhydrats des natürlichen Neurins aus seiner Verbindung mit Goldchlorid erhaltenen in die Platinchloridverbindung, wurden Krystalle erhalten, die in Form, Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol mit den ersten vollständig übereinstimmen. Die Uebereinstimmung der Krystallform ist noch durch die Messungen constatirt, die Friedel nächstens veröffentlichen wird.

Unter den Eigenschaften des Neurinchlorhydrats, von Baeyer angeführt sind, ist die charakteristische Reduction durch Jodwasserstoffsäure. Die Oxäthyltrimethylammoniumchlorür wandelt sich unter ihrer Einwirkung in eine Jodäthyltrimethylammoniumjodür um.



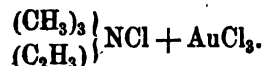
Das so erhaltene Trimethyljodäthylammoniumjodür ist wenig löslich in kaltem Wasser, und scheidet sich beim Kochen in ausgezeichneten Krystallen ab. Bei seiner Reduction durch Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor und einer Temperatur von 140° erhält man das künstliche Neurinchlorhydrat.

Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd wandelt sich bekanntlich das Jodür in das Hydrat der Oxäthyltrimethylammoniumbase um.



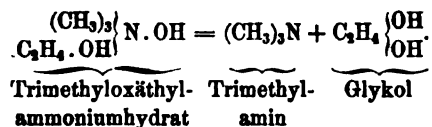
Ich habe die Genauigkeit dieser Reaction, die Baeyer angiebt, beim Operiren mit dem Jodür bestätigt.

chen Neurins festgestellt. Sättigt man das aus dem Jodür durch Einwirkung von Silberoxyd entstehende Hydrat mit Salzsäure und fügt dann Goldchlorid hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet, welche die Verbindung von Goldchlorid mit Trimethylvinylammonium darstellen:



Eine verdünnte Lösung des Trimethyloxäthylammoniumhydrats (freien Neurins) kann ohne merkliche Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Anders verhält es sich mit einer concentrirten Lösung. Dieselbe entwickelt Trimethylamin, wie auch beim natürlichen Neurin beobachtet ist. Diese Zersetzung geht jedoch nicht allein vor sich. Lässt man den Kolben, in welchem die Lösung vollständig verdampft ist und in dem sich kein Neurin mehr befindet, erkalten, so condensirt sich eine kleine Menge einer dicken, leicht braun gefärbten Flüssigkeit. Dieser Körper siedet nur bei einer höheren Temperatur. Ich habe daraus eine kleine Menge einer über 190° C. siedenden Flüssigkeit erhalten, welche die Eigenschaften des Glykols zeigt. Mit trockenem Kali erhitzt entwickelt der Körper reines Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt ihn lebhaft. Seine Bildung erklärt sich leicht.

Trimethyloxäthylammoniumhydrat kann sich bei Einwirkung von Wärme in Trimethylamin und Glycol zerlegen.



Diese Reaction ist das erste Beispiel der Bildung von Glykol aus einem natürlichen Product.

Ich glaube nicht, dass die Reaction so einfach ist, wie obige Gleichung anzeigt. Es kann zur selben Zeit eine gewisse Menge Aethylenoxyd entstehen, und in der That geht die oben genannte dicke Flüssigkeit nicht vollständig beim Siedepunkte des Glykols über, sondern die letzten Portionen destilliren oberhalb 200° C. über, als wenn eine kleine Menge

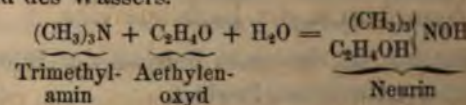
von Polyalkoholen dem Glykol selbst beigemischt weiss, dass dieses sich durch Aufnahme von A in Polyalkohol verwandelt.

Andererseits ist das Trimethylamin nicht Körper, der sich in dem beim Kochen einer Neurin überdestillirten Wasser vorfindet. Erhitlich das Destillat zum Sieden und verdampft der Theil desselben, so ist es leicht, das Trimethylamin auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen. Dann noch eine Flüssigkeit, welche mit Salzsäure und mit Goldchlorid versetzt, den gelben charakteristischen Niederschlag des Neurins giebt.

Das Neurin scheint so durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Trimethylamin regenerirt zu werden, nicht anzunehmen, dass eine Ammoniakbase, wie das Trimethylamin, sich ohne Zersetzung destilliren lässt.

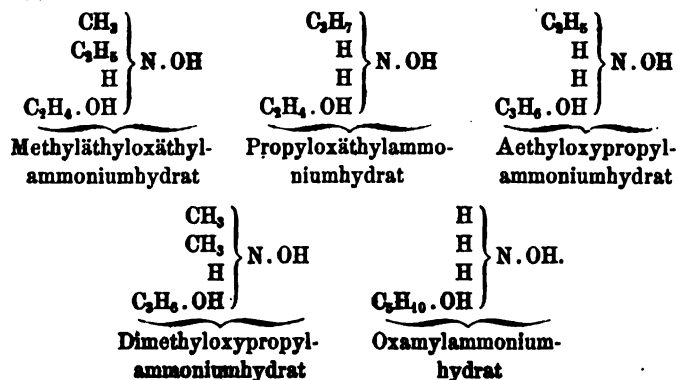
Dies hat mich darauf geführt, eine neue Reihe von Versuchen mit dem Neurin zu versuchen. In einem Kolben wurde eine trirte Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxyd geschlossen und das Ganze der gewöhnlichen Destillation überlassen. Am folgenden Tage war die Flüssigkeit geworden und der Geruch nach Trimethylamin war verschwunden. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, Goldchlorid hinzugefügt und es entstand der charakteristische Niederschlag der Goldneurine aus der Lösung des Neurins.

Bei dieser Reaction bildet sich das Neurin durch die Addition aller Elemente des Trimethylamins, des Aethylenoxyds und des Wassers.



Die in dieser Abhandlung angeführten Versuche können mir alle Zweifel über die Identität des künstlichen und natürlichen Neurins zu beseitigen. Die Frage der Nomenclatur, welche ich mir in meiner letzten Mittheilung vorbehalten gehalten, ist daher jetzt erledigt. Ich muss hinzuweisen, dass ein solcher Rückhalt nöthig war, weil die Theorie

stanz zahlreicher mit dem Neurin isomerer Basen anzeigt. Folgende Formeln geben die Constitution einiger dieser Basen.



Von diesen Basen habe ich die letztere durch Einwirkung des Amylglykolmonochlorhydrins auf Ammoniak darzustellen versucht. Ich habe ein Platinsalz erhalten, welches von dem des Neurins vollständig verschieden ist und die Zusammensetzung der entsprechenden Vinylbase zu haben scheint.

Ausserdem habe ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Äthylchlorhydrat eine homologe, dem Neurin ähnliche Verbindung erhalten, die ich in einer nächsten Mittheilung beschreiben werde.

LXIV.

Nene Nitrile der Fettsäurereihe.

Da die Isomerie der Nitrile der Fettsäurereihe, welche durch trockene Destillation der Doppelsalze von Cyansilber mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals entstehen, auf diesem Wege weder rein noch in irgendwie erheblicher Menge erhalten werden können, hat A. Gautier (Compt. rend. t. 66, p. 863 und 901) einen anderen Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen, welcher erlaubt, dieselben in grösserer Menge und vollkommen rein zu erhalten.

Man erhitzt zu dem Zweck 2 Mol. der Jodverbindung eines Alkoholradi Volumens Aether zugefügt ist, während einem geschlossenen Gefäß auf 130—140° nische Doppelsalz, welches sich auf die getrocknet und mit der Hälfte seines G Kalium und einer kleinen Menge Wasser destillirt alles auf dem Wasserbade; Cyankalium ersetzt, indem sich KCy. Ag es mit ein wenig Wasser, trocknet und n lation.

Beim Versuch, das Silbersalz durch Quecksilber zu ersetzen, bildeten sich jedoch bei der Zersetzung nur zur Ent Menge der alten Nitrile Veranlassung g

Von den so erhaltenen neuen Ver

Methylearbylamin, $N \begin{Bmatrix} C \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, bei 58—59°

loser sehr flüchtiger Körper, von absch zugleich an Artischocken und Phosphor der Kehle und wirkt tödtlich auf den O Uebelkeit, Schwindel, Kopfweh und wenig löslich in Wasser und leichter al

Von seiner Darstellung her ent Methylamin, was man durch Waschen tion auf befeuchtetes rothes Lakmuspap lisch. Nach einiger Zeit tritt die rot indem sich unter dem Einfluss des W ein neutrales Salz bildet.

Aethylearbylamin bildet sich wie selben Wirkungen auf den Organismus alkalisch und siedet bei 78—79° C.

Die beiden Körper verbinden sich

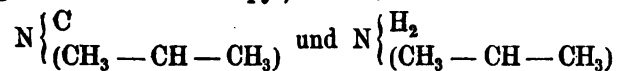
Mit Chlor- und Bromwasserstoffsä krystallinische Verbindungen. Man e die gasförmigen Säuren über die abge chen lässt.

Es ist schwer Verbindungen mit

halten, da die Einwirkung der Säure sehr heftig ist und die Körper weiter zersetzt.

Wasser zersetzt die verschiedenen Salze unter grosser Wärmeentwicklung. Es bildet sich eine geringe Menge Ameisensäure, ausserdem Propionsäure und Chlorammonium. Diese Körper entstehen wahrscheinlich durch die Umwandlung der Nitrile in die gewöhnlichen, welche Vf. auch beim Erwärmen derselben in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. bemerkt hat.

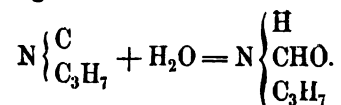
Ausser den oben abgehandelten Verbindungen beschreibt Vf. (Compt. rend. t. 67, p. 723) zwei neue ähnliche Verbindungen des Radicals Propyl, denen er die Formeln



zulegt.

Um die erste Verbindung zu erhalten, verfährt man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung der schon beschriebenen. Das Isopropylcarbylamin ist eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruche wie die schon bekannten, anfangs ätherisch und angenehm, an das reine Aceton erinnernd, später die Kehle reizend. Es siedet bei 87° C., ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Es verbindet sich mit Säuren, und die Salze zersetzen sich fast augenblicklich mit Wasser. Mit wässriger Salzsäure behandelt, wird das Isopropylcarbylamin nicht so leicht zersetzt, wie die Carbylamine mit 1 und 2 At. Kohlenstoff. Bringt man eine Schicht desselben auf wässrige Salzsäure, so vereinigen die beiden sich schwer in der Kälte und man muss die Einwirkung durch Schütteln befördern. Destillirt man die Masse, so findet man einen Theil des Isopropylamins in eine ölige Flüssigkeit umgewandelt, welche gegen 220° C. siedet. Dieselbe kann nur Isopropylformamid sein, das sich nach der Gleichung



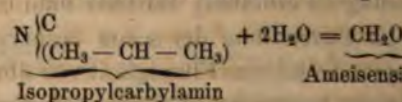
gebildet hat.

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers auf

Isopropylcarbylamin zu Ende zu bringen, misch einige Stunden auf 120 — 130° C. Destilliren geht dann eine an Ameisensäure reichere Verbindung in die Vorlage über und in der Vorlage bleibt die Verbindung des Isopropylamins, welche ein weisses, krystallines Salz darstellt. Um das Isopropylamin zu erhalten, mischt man es mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem Kali und destillirt. Die alkalische Flüssigkeit, die man darauf Platinblech zusetzt, krystallisiert in schönen Nadeln krystallisirendes Isopropylamin. Aus der Analyse die Formel $(N \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ H_2 \end{smallmatrix}, HCl)$

die freie Base die Zusammensetzung C_3H_7N besitzt.

Sie bildet sich also nach folgender Reaction:



Das Isopropylamin ist eine bei 31,5 — 32,5° C. siedende, lebhaft ammoniakalisch, süßlich riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe in Wasser löslich sind. Es siedet bei 31,5 — 32,5° C.

Die Chlorverbindung ist ein bei 139° C. schmelzendes, welches unter der Luftpumpe in Würfel zerfällt, die bei 139° C. schmelzen. Bei 150° C. erhitzt, zersetzt es sich zu Isopropylamin und HCl. Bei 100° C. gehalten, geht es theilweise in eine krystallisirbare Flüssigkeit über. Die Flüssigkeit giebt schöne goldgelbe Nadeln, die in Alkohol, dem sein Volum an Aether löslich sind.

LXV.

Ueber das Conchinin.

Die Base, welche bis jetzt unter verschiedenen Namen: Chinidin, β -Chinin, B-Chinin, Cinchotin, kry-
stallisiertes Chinoidin und Pitoyin beschrieben ist, nennt Hesse
Chinoidin, weil sie viel Aehnlichkeit mit Chinin, aber auch
Zu den hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 357).
A. reichlichen von v. Heyningen, Koch, de Vry,
gelieferten Beobachtungen giebt der Vf. noch
Darstellung der Base, die am reichlichsten in den
Chin (1,6 p.C.) auftritt, ist das beste Material das
Chinoidin, in welchem sie gewissermaassen ange-
vorfindet. Man schüttelt das Chinoidin mit der
Menge Aether zu wiederholten Malen, destillirt die
filtrirten Aetherauszüge, löst den Rückstand in verdünnter
Schwefelsäure und fällt die zuvor genau mit Ammoniak neu-
tralisirte Lösung durch Seignettesalz, so lange noch Nieder-
schlag entsteht. Es fallen die Tartrate der linksdrehenden
Basen Chinin und Chinidin (des Vfs., Cinchonidin Pasteur's)
aus und gelöst bleiben die Tartrate der rechtsdrehenden Basen
Cinchonin und Conchinin (des Vfs., Chinidin Pasteur's). Setzt
man nun zum Filtrat, welches mittelst Thierkohle entfärbt,
hinreichend verdünnt und erhitzt worden, Jodkalium, so
scheidet sich beim Erkalten jodwasserstoffsäures Conchinin
als krystallinisches Pulver ab. Dieses zersetzt man durch
Ammoniak, löst es nochmals in Essigsäure, um durch Thier-
kohle zu entfärben und fällt es wieder durch Ammoniak.
Schliesslich krystallisirt man die Base aus heissem Alkohol.

Grosse vierseitige glänzende Prismen, die leicht verwit-
tern, bei 15° C. 2000 Th. Wasser, bei 10° C. 35 Th. und bei
20° C. 22 Th. Aether und bei 20° C. 26 Th. Weingeist von
80 p.C. zu ihrer Lösung bedürfen. Schmelzpunkt 168° C.,
krystallinisch erstarrend. Stark erhitzt verkohlt es ohne
Sublimat zu geben.

Die kleinen Krystalle, in welche sich die aus ihren Salzen

durch Ammoniak abgeschiedene Base verwandelt, unverwittert unter 100° , dagegen die grossen angeschossenen noch nicht bei 120° . Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 5H$. Es scheint demnach mehr zu geben, denn beim Verwittern hinterbleibt ein Hydrat mit $4H$.

Dem Doppelsalz ertheilt der Vf. die Formel $2HCl + 2PtCl_2 + 2H$, während van Heijningen g

Das saure jodwasserstoffsaurer Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2HI$ bildet schöne goldglänzende Prismen, die sich in Alkohol und heissem Wasser lösen, bei 120° schmelzen, aber dabei braungelb werden unter. An feuchter Luft werden sie unter Wasseraufnahme

Das Nitrat ist wasserfrei. Kurze dicke Prismen in 85 Th. Wasser von $15^{\circ}C$. lösen. Schnell verdunstet es sich zuerst ölig ab.

Dem neutralen Sulfat, welches nicht verwittert, Licht feucht sich nicht grün färbt, ertheilt der Vf. statt $6H$ (v. Heijningen). Es löst sich in 108 Th. von $+10^{\circ}C$. Der Vf. ist jetzt der Ueberzeugter v. Heijningen in seinem β -Chinin ein Gemenge von chinin und Chinidin (d. h. Cinchonidin) vor sich

Wenn, wie es jetzt oft vorkommt, dieses Salz Chininsulfats oder mit letzterem gemischt im Handel, so kann man leicht durch verdünnte Seignettesalz Entscheidung treffen.

Das saure Sulfit, $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot S_2H_2O_3 + 8H$, farblose Prismen, die sich in 8,7 Th. Wasser von $10^{\circ}C$.

Das Hyposulfit, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 \cdot S_4H_2O_6 + 4H$, glänzende Prismen, in 415 Th. Wasser von $10^{\circ}C$.

Das saure Phosphat, $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot PH_3O_8$, scheitert einer in der Wärme neutralisirten Lösung von Base beim Erkalten in kurzen 4seitigen Prismen aus, Wasser von $10^{\circ}C$. zur Lösung bedürfen und auf Wasser geist sich ziemlich schwer lösen.

Das neutrale Tartrat, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 \cdot C_8H_4O_{12}$ seidenglänzende Prismen, in 38,8 Th. Wasser von $10^{\circ}C$. lich. — Das Bitartrat, $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot C_8H_4O_{12} + 6H$

glänzende Prismen, die in 400 Th. Wasser von 10° C. sich lösen und bei 100° schmelzen.

Weinsaures Conchinin-Antimonoxyd bereitet der Vf. durch Fällen eines neutralen Salzes des Alkaloids mit Brechweinsteinlösung, wobei lange seideglänzende Nadeln, $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot C_8H_5Sb_2O_{14} + 8H$, sich abscheiden. Sie lösen sich in 540 Th. Wasser von 20° C. und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser.

Das *Succinat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 \cdot C_8H_6O_8 + 4H$. Sehr feine Prismen, die unter 100° schmelzen, ihr Wasser verlieren und krystallinisch erstarren. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. 1 Th. Salz braucht 41,5 Th. Wasser.

Das Acetat konnte der Vf. nicht, wie Heijningen, krystallisirt erhalten.

Das *Ferrocyan-Conchinin* scheidet sich aus saurer, erwärmter und nicht zu concentrirter Lösung in goldglänzenden Prismen, sonst als gelbes Krystallpulver aus.

LXVI.

Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdän bei Anwesenheit von Sulfoeyanüren.

W. Skey beobachtete, dass unter den in der Aufschrift angegebenen Bedingungen in den sauren Lösungen mehrerer Alkaloide Niederschläge entstehen, welche er wahrscheinlich für Schwefeleyan-Doppelsalze der Metalle mit den Alkaloiden ansieht (Chem. News 1868, No. 434, p. 150).

Um sich vor Täuschung zu hüten, ist es zweckmässig, die Lösungen sowohl der Alkaloide wie der Metalle so verdünnt anzuwenden, dass in jeder für sich durch das Sulfoeyanür keine Fällung entsteht.

Im Allgemeinen sind jene Niederschläge unlöslich in kaltem, mehr löslich in heissem Wasser und leicht in Alkohol; sie werden nur wenig angegriffen durch Salze und Schwefelsäure, aber durch Alkalien zersetzt.

Folgendes sind ihre physikalischen Eigenschaften:

Strychnin- und *Zinksalz* geben einen Niederschlag, der allmählich zu langen Nadeln und ungefähr 30000 Th. Wasser zu lösen. *Strychnin-* und *Quecksilbersalz* einen kry-
stallinischen. [Es ist nicht ersichtlich, ob das Quecksilberoxydul- oder -oxydsalz me-

Chinin- und *Zinksalz*. Der Niederschlag schmilzt bei 70°, weich bei 90° und halbflüssig. Er scheint er krystallinisch zu werden.

Nicotin- und *Zinksalz* geben krystalline Niederschläge. *Nicotin* und *Zinn-Quecksilber* und *Molybdänsalz* letztere purpurfarbig. [Es ist nicht ersichtlich, ob das Zinnoxidul- oder oxydsalz, ein molybdänoxidsalz meint. D. Red.]

Atropin- und *Zinnsalz*. Der Niederschlag ist ein halbfestes Fett; *Zink-Quecksilber* bilden Oele.

Morphin- und *Zink-* oder *Zinn-Salz* geben leicht schmelzbare Niederschläge. Der Niederschlag ist ölig.

Narcotin und *Quecksilber*. *Kreosot* ist leicht schmelzbar.

Veratrin giebt mit allen 4 Metallen Niederschläge, wie das blosse Veratrinsulfocyanid.

Coniin und *Quecksilber* grün und gelblich.

Anilin giebt unter diesen Umständen keine Niederschläge. *Gelatine* und *Hausenblase* verhalten sich

Später hat der Vf. auch die Salze von *Eisens*, *Wolframs* und *Chroms* in das Verhältniß gezogen (Chem. News 1868, No. 10). Überall anzugeben, welche Salze der verschiedenen Oxydationsstufen dieser Metalle gemeinlich in der Analyse der Experimente war folgendes:

Morphin- und *Platinsalz* geben einen Niederschlag, wenn Lösungen von *Platinsalz* mit *Rhodanür* vermischt werden. — Mit *Ammonium* nichts.

Chinin- und *Platinsalz* liefern einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter 93° C. schmilzt. — Mit *Goldsalz* entstehen körnige Krystalle. — Mit *Wolframsalz* (d. h. wolframsaurem Alkali) ein gelber gallertartiger Niederschlag, leicht schmelzbar und allmählich grün werdend.

Atropin- und *Goldsalz* (Rhodanid in Rhodankalium gelöst) geben rothe ölige Tropfen.

Nicotin- und *Eisenrhodanid* sind ein rothes Oel in durchfallendem, grün im reflectirten Licht, metallglänzend. — Mit *Platinsalz* eine dunkelrothe krystallinische Substanz.

Veratrin- und *Eisensalz* blassrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Strychnin- und *Platinrhodanid* bilden blauröthliche Krystalle, schwach in Wasser, besser in Rhodankalium löslich.

Das rothe *Chromrhodanid* bildet mit den Alkaloiden meist flockige oder gelatinöse Niederschläge, mit Nicotin eine purpurne halbfeste Masse, die mit Kalilauge erhitzt schmilzt und roth wird.

LXVII

Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate.

F. Lindow und R. Otto haben nach dem früher (dies. Journ. 102, 250) angegebenen Verfahren xylolschweflige Säure dargestellt und deren Verhalten gegen Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w. untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 233).

Das erforderliche Xylol wurde aus rohem Steinkohlenöl fractionirt, bis der Siedepunkt 139—141° war. Man verwandelte es in Sulfoxylolsäure und destillirte deren Natronsalz mit Phosphorchlorid. Das so gewonnene Sulfoxylol, in reinem Aether gelöst, lieferte mit Natriumamalgam das xylolschweflige Natron, welches durch Salzsäure zersetzt die xylolschweflige Säure als bräunliches Oel gab. Durch Lösen in Barytwasser, Filtriren durch Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure erhält man endlich die xylolschweflige Säure als schwach gelbliches geruchloses Oel, nur wenig

in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol nicht unzersetzt destillirbar und an der Luft schnell und langsam Sauerstoff anziehend. Ihre Salze bleiben unverändert.

Das *Barytsalz*, $(C_8H_9SO_2)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \\ Ba \end{smallmatrix} \right\} O_2 + 2H_2O$, bildet

leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist lösliche Barytsalze, die bei 140° ihr Wasser verlieren.

Das *Kalksalz*, $(C_8H_9SO_2)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \\ Ca \end{smallmatrix} \right\} O_2 + 3H_2O$, dem

gleichend.

Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich und mit Silber- und Bleisalz schwere weisse Niederschläge.

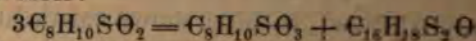
Aethyläther, $C_{10}H_{11}SO_2$, bernsteingelbe, kaum lösliche Masse, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt flüchtig in Weingeist und Aether.

Chlor verwandelt die xylolschweflige Säure sofort in Chlorür ($C_8H_{10}SO_2 + 2Cl = C_8H_9ClSO_2 + HCl$), welches in Wasser gewaschen aus Aether im Vacuo rein erhalten wird.

Wasserstoff im *statu nascendi* führt die xylolschweflige Säure in *Xylylsulphydrat* über, $C_8H_{10}SO_2 + 4H = C_8H_{14}S + 2H_2O$, identisch mit dem von Yssel de Scheer dargestellten. Siedepunkt zwischen 210° und 215° , stark riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Alkohol, letztere Lösung durch Bleiacetat (eisenhaltig) Kupfer- und Silbernitrat blassgelb gefällt. An der Luft erhärtet das Xylylsulphydrat, indem es wahrseheinlich in Bisulfür übergeht, $2C_8H_{10}S + O = \left\{ \begin{smallmatrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{smallmatrix} \right\} S_2 + H_2O$

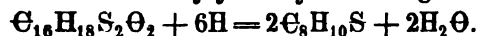
Schmelzendes Kalihydrat zerlegt xylolschweflige Säure bei $250-300^\circ$ in Xylol und schwefligsaures Kaliumbenzylbenproducte.

Mit *Wasser* auf $150-160^\circ$ erhitzt zerfällt die xylolschweflige Säure in Xylolschwefelsäure, Benzol und Wasser:



Das Oxyxylylbisulfür, mit verdünntem Alkali in alkoholischer mit Thierkohle entfärbter Lösung

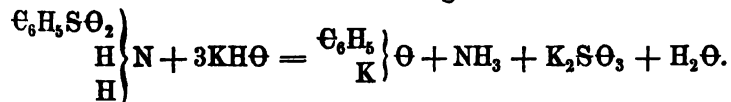
bildet eine gelbliche ölige Masse, die durch Zink und Schwefelsäure sofort in Xylilsulphydrat übergeht:



Salpetrige Säure verwandelt die in Alkohol gelöste xylolschweflige Säure in eine harzige Masse, aus der Wasser Nitrosulfoxylolsäure auszieht und Aether einen Theil löst. Das Ungelöste ist krystallinisch, löslich in heissem Weingeist und liefert Krystalle, schmelzbar bei 154—155° und bestehend aus 50,6 p.C. C, 5,5 p.C. H, 5,1 p.C. N.

In *rauchender* Schwefelsäure löst sich xylolschweflige Säure zuerst mit gelber, dann grüner, zuletzt indigblauer Farbe.

Sulfobenzolamid, mit 2 Mol. Kalihydrat geschmolzen, bildet unter Entweichen von Wasser eine leicht lösliche Verbindung, aus der Säuren das Amid wieder abscheiden. Stärker erhitzt, entweicht bei 250—300° Ammoniak und nun scheiden Säuren Phenol und schweflige Säure ab.



Sulfochlorbenzolamid verhält sich ähnlich, aber es bildet sich nicht dabei, wie erwartet wurde, Monochlorphenol, sondern Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducts einen braunen harzigen Stoff ab, aus welchem Aether eine in grossen breiten Krystallen anschliessende Substanz auszieht.

Sulfobenzolchlorür (3 Mol.) und Cyankalium (4 Mol.) in alkoholischer Lösung geben bei Zusatz von Wasser ein braunes Harz, welches Kalilauge theilweise löst und Phenylbisulfür $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ hinterlässt. Dieses aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse, bei 61—62° schmelzende Nadeln.

Chlorbenzolschweflige Säure und Natriumamalgam zerlegen sich nach längerer Berührung in benzolschweflige Säure und Chlornatrium. Nebenbei bildet sich ein wenig stusslich riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist, nach und nach krystallinisch erstarrt.

LXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung
verschiedenen Flüssigkeiten, specie

Von

Heinrich Struve.

(A. d. Bullet. de l'acad. des sc. de St. Péte

Im Januar dieses Jahres theilte ich der medicinischen Gesellschaft eine Notiz über verschiedene Gelegenheiten benutzte quantitative Bestimmung des Jods mit, die ich seitdem weiter ausgearbeitet habe, so dass ich von der Anwendbarkeit derselben überzeugt bin. Dieses noch zumal im Vergleich der Lehmeyer'schen Methode nach dieser Methode kleine Mengen, ja auch sehr kleine Jod nicht allein nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt werden können, mit den Methoden, die in Anwendung waren. Um uns hiervon zu überzeugen, so wir nur nöthig, in der analytischen Chemie nachzuschlagen, das dort an verschiedenen Stellen die Bestimmung von Jod Angeführte zusammen zu kommen zum Schluss, dass eine jede quantitative Bestimmung des Jod bei Gegenwart von anderen Substanzen die schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Dabei ist dieses schliesslich nur erreichbar durch grosse Zeitaufwände und unter Beobachtung vieler Regeln.

Noch grössere Schwierigkeiten treten bei der Bestimmung um die Bestimmung von Jod in verschiedenen Flüssigkeiten handelt, so zumal im Harz, die bis jetzt in diesen Fällen gebraucht wurden, dass aus einer selbst ziemlich verdünnten Lösung des Jodmetalls mit Schwefelsäure, alles Jod abgedestillirt übergeht. Im Destillat wird es dann mit Wasser gelöst und titirt. Diese Methode, so genau

*) Neubauer und Vogel, Anleitung zur analytischen Chemie, p. 120.

selben auch erzielt werden können, erfordert viel Zeit und kann deswegen zu rasch auf einander folgenden Bestimmungen nicht benutzt werden.

Jetzt aber, wo das Jod sowohl im freien Zustande, als auch in Form verschiedener Salze, eine so überaus wichtige medicinische Anwendung findet, ist es von Wichtigkeit, nicht nur die Gegenwart desselben mit Leichtigkeit nachweisen zu können, sondern auch den Durchgang desselben durch die thierischen Körper zu verfolgen.

Zum qualitativen Nachweis des Jods besitzen wir ausgezeichnete Reactionen, nämlich die blaue Färbung der Stärke, oder die charakteristische Färbung des Aethers, Benzins und Schwefelkohlenstoffs. Zumal diese letzte Reaction ist in neuester Zeit vorzüglich in Anwendung gebracht, und auf diese Erscheinung stütze ich auch die hier auseinanderzusetzende Methode der quantitativen Bestimmung dieses Körpers.

Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von einem bestimmten Gehalt und setzt man zu bestimmten verschiedenen Quantitäten dieser Lösung gleiche Quantitäten von Schwefelkohlenstoff und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure, oder auch nur rauchende Salpetersäure hinzu, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt. Führt man diese Versuche in kleinen Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln aus, so kann man nach dem Zusatz der Säure den Inhalt umschütteln, wodurch das in Freiheit gesetzte Jod vollständig vom Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird und denselben mehr oder weniger intensiv färbt. Füllt man darauf das Fläschchen mit reinem Wasser an, so kann man bald darauf die überstehende saure Flüssigkeit mit einem kleinen Heber abziehen und durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser den Inhalt so auswaschen, dass man schliesslich im Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Quantitäten Schwefelkohlenstoff hat, die von verschiedenen, aber bestimmten Jodquantitäten gefärbt sind.

Zur Darstellung solcher verschiedenen Färbungen benutzte ich eine Jodkaliumlösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 C.C. Grm. Wasser, folglich waren in 1 C.C. dieser Lösung

0,001 Jodkalium oder 0,00076 Jod enthalten ; ferner eine Bürette derartig, dass 21 Tropfen derselben 1 C.C. entsprechen. Vom Schwefelkohlenstoff wurden zu jedem Versuch 5 C.C. angewendet. Unter Beobachtung der Verhältnisse wurde folgende Reihe von Normal-Färbungen hergestellt, nämlich:

Anzahl der Tropfen der Normal- Lösung	Jodkalium	Jod
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000864	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

Beim Zusammenhalt dieser so bereiteten Färbungen kann man in ausgezeichneter Weise die verschiedenen unterscheiden und wird in der Anordnung gewiss keinen Fehler begehen. Natürlich sind beim Gebrauch dieser Lösungen noch mehrere Bemerkungen zu übersehen. So füllte ich die ausgewaschenen Lösungen des sicheren Vergleiches wegen in Glasröhren von reinem weissen Glase von gleicher Länge von 15 Cm. bei 8 Mm. innerem Durchmesser. Diese Röhren wurden später zugeschmolzen und sich in denselben der gefärbte Schwefelkohlenstoff in einer kleinen Schicht von Wasser befindet. In diesen Röhren halten sich die Farben des Schwefelkohlenstoff lange ohne merkliche Veränderungen, nur muss man sich getragen haben, dass die Röhren sehr sorgfältig gewaschen waren, zumal nicht organische Substanzen enthalten, deren Gegenwart in kurzer Zeit Schwächungen

gen hervorgerufen werden. Ferner muss man diese gefüllten Röhren vor grellem Licht und noch mehr vor den directen Sonnenstrahlen schützen, da diese Veränderungen der Färbungen hervorrufen. Hieraus folgt: dass es am besten, richtigsten ist, wenn man diese Röhren an einem dunklen kühlen Orte aufbewahrt, wo man sicher vor Umänderungen der Färbungen sein kann.

Solche so hergestellte Normal-Färbungen von Schwefelkohlenstoff benutzte ich zur quantitativen Bestimmung von Jod in verschiedenen Mineralquellen des Kaukasus, vorzüglich aber in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, wobei ich den qualitativen Nachweis des Vorkommens von Jod immer gleich mit der quantitativen Bestimmung verband und erreichte dieses durch eine einfache Vergleichung einer erhaltenen Färbung von 5 C.C. Schwefelkohlenstoff oder eines Vielfachen desselben mit den Normallösungen. Um diesen Vergleich sicher ausführen zu können, muss man auch bei jedem einzelnen Versuch den gefärbten Schwefelkohlenstoff in eine Glasröhre von oben angegebenen Dimensionen hineinfüllen; natürlich ist hier ein Zuschmelzen der Röhre nicht erforderlich.

In welcher Weise man die Stellung der durch den Versuch erhaltenen Färbung des Schwefelkohlenstoffs in der Reihe der Normal-Scala feststellt und somit den Jodgehalt bestimmt, das hängt von den einzelnen Persönlichkeiten ab. Es lassen sich hierfür keine bestimmten Regeln festsetzen, nur kann ich anführen, dass ich den Vergleich auf einer weissen Unterlage von Papier bei auffallendem Lichte ausführte.

Unter Anwendung dieser Methode sind 2 Reihen von Jodbestimmungen im Harn ausgeführt worden, in welchen wir den besten Beleg für die Anwendbarkeit dieser Methode finden. Zuerst müssen wir aber über die Ausführung des Versuchs bei Untersuchungen von Harn einige erklärende Worte geben.

Wie angeführt, beruht die in Vorschlag gebrachte Methode auf der Erscheinung, dass aus einem jeden Jodmetall, das im Harn aufgelöst ist, durch Untersalpetersäure das Jod ausgeschieden und von hinzugesetztem Schwefelkohlenstoff

durch Umschütteln aus dem Harne vollzogen wird. Bei Ausführung dieses Versuchs ist man auf Umstände aufmerksam zu machen, nämlich:

1) Beim Zusatz der Untersalpeterlösung darf keine Gasentwicklung, keine entweichende Kohlensäure stattfinden.

2) Nach dem Zusatz der Säure und Umschütteln muss sich der Schwefelkohlenstoff als zusammenhängende Flüssigkeit abscheiden.

Starke Gasentwicklungen können bei dieser Methode vorzuziehen durch einen grösseren Zusatz von kohlensaurem Wasser, die deswegen vorher entfernt werden, die dieser Absicht setzt man zu der zu prüfenden Lösung nachdem sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, wenn Kalk oder Baryt niedergeschlagen werden, kalten hat man dann die Flüssigkeit zur Bestimmung des Jods vorzunehmen. Dieser Weg zur Entfernung der Kohlensäure, die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen trirten Salmiaklösung versetzt und dann lange kocht, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Dieser zweiten Art gebe ich den Vorzug, auch immer benutzt.

In Bezug des zweiten Punktes ist zu bemerken, dass sich nur zu leicht bei Lösungen organischer Substanzen, die geeignet sind, dass sich der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln nicht als eine zusammenhängende Flüssigkeit in einem Fläschchen ansammelt, sondern in einem kleineren, nicht zusammenhängenden Tropfen, die viele selbst auf der Oberfläche der Lösung erscheinen, diese Erscheinung eingetreten, so kann man mit dem Inhalte, so lange man will, stören, der Vereinigung der einzelnen Tropfen für sich, auch dann nicht, wenn man den Inhalt mit einer grösseren Quantität Wasser versetzt, der Ruhe überlässt.

Ist zum Versuch 1 C.C. Harn hinreichend, so tritt nur in sehr seltenen Fällen diese Erscheinung ein, doch wenn man 10 C.C., oder noch mehr Harn anwenden muss, fast regelmässig; sie kann aber mit Leichtigkeit umgangen werden, wie wir aus dem Folgenden, wo die Ausführung des Versuchs beschrieben werden soll, kennen lernen.

In ein birnförmiges Fläschchen von 50 C.C. Inhalt mit gut schliessendem Glasstöpsel giesst man 20 C.C. Wasser, darauf 1 C.C. des zu untersuchenden Harns und nun 5 C.C. Schwefelkohlenstoff. Der Inhalt wird leicht umgeschüttelt und darauf aus einer kleinen Pipette einige Tropfen rauchender Salpetersäure in das Fläschchen gegossen, das gleich darauf geschlossen wird. Schüttelt man nun das Fläschchen, wobei man mit einem Finger den Glasstöpsel festdrücken muss, damit er nicht durch die Erwärmung und Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs ausgeschleudert wird, und überlässt es dann der Ruhe, so sammelt sich der Schwefelkohlenstoff rasch am Boden an. Man lüftet vorsichtig den Stöpsel, füllt das Fläschchen voll mit Wasser — je kälter das Wasser ist, desto besser, wie es überhaupt gut ist, diese Bestimmungen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen — schüttelt es um, lässt es absetzen und zieht mit einem kleinen Heber das Wasser ab. So wäscht man den Schwefelkohlenstoff 2 oder 3 Mal mit Wasser aus, und der Versuch ist dann so weit gediehen, dass man des Vergleichs wegen den gefärbten Schwefelkohlenstoff in die vorbereitete kleine Glasröhre übergiessen kann.

Muss man aber zum Versuch eine grössere Quantität Harn verwenden, wie z. B. 10 oder 100 C.C., so muss man zuerst die abgemessene Quantität des Harns entweder in einem kleinen Glaskolben, oder in einer Schale im Wasserbade unter Zusatz von Aetzkali fast bis zum Trocknen abdampfen, dann zum Rückstand, der eine dunkelbraune Farbe hat, eine concentrirte Salmiaklösung hinzufügen und nun wieder so lange abdampfen, bis die Flüssigkeit neutral reagirt und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieses erfolgt, so giesst man die erkaltete Flüssigkeit ins Fläsch-

chen und führt, wie oben angegeben, die Bestimmung des Jods aus.

Sollte es sich aber ereignen, dass nach auseinandergesetzten Operationen sich der kohlenstoff nicht als zusammenhängende Masse darstellt, was mir bei vielfältigen Versuchen mit Harnsäure begegnet ist, so hat man nur nöthig, das bestmögliche nach Zusatz einer Kalilösung im Wasserbad abzudampfen, zu verkohlen, den Rückstand mit Salpetersäure zulaugen und die klare Lösung nach einem Ueberschuss von Salmiak, um die Lösung neutral zu machen, zu prüfen.

Jetzt können wir zu den Versuchen übertreten.

Erste Versuchsreihe.

Am 24. Januar um 11 Uhr Morgens wurde ein Versuch mit Harnsäure von gesunder körperlicher Constitution, die ein mässiges Leben führt, 0,7 Grm. = 11,27 Grm. in 25 C.C. Wasser gelöst waren, ein; von dem Harn gesammelt, gewogen und auf seine Reaction untersucht. Der Harn hatte immer eine rein weisse Reaction. In folgender Tabelle sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Zeit, wann der Harn gelassen war	Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Ver- suche in C.C.	Gefundene Quantität
			Im Versuch
24. Jan. 4 ^h N.	509	1	0,00028
— „ 10 N.	257	1	0,00028
25. „ 6 M.	537	1	0,00014
— „ 12 V.	431	2	0,00014
— „ 2 $\frac{1}{2}$ N.	194	10	0,00028
— „ 7 N.	350	10	0,00028
— „ 10 N.	294	10	0,00014
26. „ 7 V.	574	10	0,00014
— „ 11 V.	397	10	0,00014
— „ 2 N.	390	20	0,00007
— „ 10 N.	567	20	0,000048
27. „ 7 V.	617	20	0,000024
In 92 Stunden	5117	—	—

Zweite Versuchsreihe.

Am 6. Juni 2 Uhr Nachmittags nahm dieselbe Person A 0,5 Grm. = 8,048 Gran Jodkalium in 25 C.C. Wasser gelöst ein und darauf am 7. Juni um 2 Uhr Nachmittags wieder ebensoviel. Somit hatte A im Ganzen 1 Grm. = 16,096 Gran Jodkalium eingenommen, und durch den Harn wurden bis zum 11. Juni folgende Quantitäten von Jodkalium wieder ausgeschieden.

Zeit, wann der Harn gelassen war		Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Ver- suche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
				Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
					In Grm.	In Granen
6. Juni	5h N.	185	1	0,000672	0,1243	2,0006
—	9 N.	457	1	0,000192	0,0877	1,4116
7.	6 V.	560	1	0,000144	0,0806	1,2973
—	10 V.	195	10	0,000576	0,0112	0,1803
—	2 N.	140	10	0,000576	0,0081	0,1304
—	6 N.	200	1	0,000672	0,1344	2,1631
—	9 N.	262	1	0,000576	0,1509	2,4288
8.	6 V.	670	1	0,000192	0,0128	0,2060
—	7 N.	630	10	0,000384	0,0242	0,3896
9.	6 V.	420	10	0,000288	0,0121	0,1948
—	2 N.	397	10	0,000096	0,0038	0,0608
—	10 N.	275	20	0,000096	0,0013	0,0209
10.	9 V.	440	20	0,000048	0,0011	0,0176
—	3 N.	210	20	0,000024	0,0003	0,0048
—	6 N.	310	100	Spur	Spur	Spur
In 97 Stunden		5351	—	—	0,6528	10,5066

Bei dieser zweiten Reihe muss noch hervorgehoben werden, dass A in der Nacht vom 8. auf den 9. Juni plötzlich von einem Fieberanfall ergriffen wurde, und dass der erste Harn, den A am 9. Juni 6 Uhr Morgens liess, nicht wie die früheren und alle späteren Portionen eine saure Reaction zeigte, sondern durchaus neutral war. Dieser Harn ging überaus heiss ab, zeigte nach einigem Stehen eine starke Wolke und muss somit als ein kritischer Harn im Fieberanfall angesehen werden. Nach dieser Harnabsonderung fühlte sich A sogleich viel wohler.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch zu drei

verschiedenen Malen der Speichel auf den Gehalt an Jodkalium untersucht und zwar in folgender Weise.

Am 7. Juni 10 Uhr Vormittags spülte sich der Patient in drei auf einander folgenden Operationen durch die Gurgeln mit 100 C.C. Wasser. Diese Flüssigkeit wurde mit dem Zusatz einiger Tropfen Kali im Wasserbade eingeengt, der Rückstand verkohlt, mit Wasser aufgenommen und die Lösung der Jodkaliumgehalt zu 0,000288 bestimmt.

Am 9. Juni 6 Uhr Vormittags wurde ebenso verfahren, es wurde geprüft und in demselben 0,000192 Jodkalium gefunden.

Am 10. Juni 6 Uhr Nachmittags konnten im Speichel keine Spuren von Jod mehr nachgewiesen werden, im Harn noch welche zeigte. Um sich weiterhin von der Abwesenheit des Jods zu überzeugen, wurde am 11. Juni noch einmal der Harn und Speichel untersucht, vergebens.

Noch muss hier angeführt werden, dass auch in der zweiten Reihe auch der Schweiss auf einen Gehalt an Jodkalium geprüft wurde, doch mit negativem Resultat. Versuche wären aber zu wiederholen.

Die in beiden Versuchsreihen niedergelegten Resultate und Bestimmungen berechtigen uns zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Von dem eingenommenen Quantum Jodkalium wird nur ein Theil resorbirt und später durch die Harnsäure ausgeschieden.

2) Von 100 Th. Jodkalium werden ungefähr 92 Th. resorbirt.

3) Die Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper ist in 92—97 Stunden beendet.

4) In gleichen Zeiten werden gleiche Quantitäten Jodkalium durch den Harn ausgeschieden, nämlich:

Versuch 1:

in 19 Stunden 1302 C.C. Harn mit 0,2897 Jodkalium

Versuch 2:

in 16 Stunden 1202 C.C. Harn mit 0,2926 Jodkalium

in 15 Stunden 1132 C.C. Harn mit 0,2981 Jodkalium

Tiflis, 2. August 1868.

LXIX.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze.

Von

Franz Ullik,

Assistenten an der technischen Hochschule in Graz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.

Mai 1867.)

Als Material zu den Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen benutzt und aus diesem das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Die Zersetzung des Minerals wurde mittelst Salzsäure bewerkstelligt.

Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass sie, weil käufliche, rohe Salzsäure zu Verwendung kommt, am wenigsten kostspielig ist, in verhältnissmässig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt und gestattet, ziemlich grosse Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren:

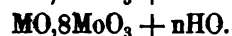
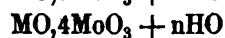
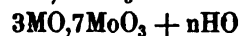
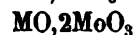
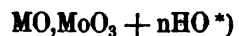
Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlensaurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den grössten Theil des Kalks wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem grossen Ueberschuss von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei grösstentheils herauskrySTALLISIRTE, von letzterem durch Abgiessen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Bleis mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine, verhältnissmässig sehr geringe Menge der letz-

teren Säure ausreicht. Dann wurde die M zur Trockne gebracht, die so gewonnene roh mit roher Ammoniakflüssigkeit im Uebers die Lösung von dem geringen, grösstentheil und Thonerde bestehenden Rückstand abfiltr ist gewöhnlich noch etwas blau gefärbt. mit sehr wenig Schwefelammonium und läs stehen, so entfärbt sie sich unter Abscheidu Niederschlags. Dampft man sie nun bis zu ein, so resultirt beim Erkalten das gewöhn welches durch ein- höchstens zweimaliges vollkommen rein und fast vollständig frei vo erhalten wird. Aus der Mutterlauge lässt maliges Abdampfen und Umkrystallisiren n liche Menge reinen Salzes gewinnen. Es nöthig, die Lösung des Salzes vollständig eine geringe blaue Färbung beim Abdampfen schwindet und auf die Reinheit des Salzes k gen Einfluss ausübt. Dass das Salz so schnell phosphorsäurefrei erhalten werden kann, m darin haben, dass in der Gangart des Erze des kohlensauren Kalks, kohlensaure Mag wödurch Magnesia in die Lösung der Molybd und bei Behandlung der rohen Säure mit A keit, phosphorsaure Ammonmagnesia gebild Rückstande bleibt. Dass Magnesia in der L molybdänsauren Ammons enthalten war, ze Verarbeitung der letzten Mutterlaugen, inde krystallisiren der letzten Antheile des Am geringe Menge von Krystallen auftrat, die Eigenschaften sich auffallend von den Krysta unterschieden. Sie zeigten sich zusammenges sia, Ammon, Molybdänsäure und Schwefelsäu

Die reine Säure wurde aus dem Am erhalten, dass das zerriebene Salz, in Port 10 Grm. in flachen Porcellanschalen zu einer ausgebreitet, mehrere Stunden lang, unter h ren erhitzt wurde, bei einer Temperatur, w

hitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel graugrün gefärbt. Blendend weiss ist die reine Säure nicht, sondern zeigt, auch bei der sorgfältigsten Bereitung, immer einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es lassen sich für die bisher von anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen:



Ich bemerke, dass ich mich hiebei, wie in der Folge bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen Verbindungen, der Aequivalentenformeln **) bediene.

Salze nach der allgemeinen Formel: $\text{MO,MoO}_3 + n\text{HO}$.

Das Ammonsalz, $\text{NH}_4\text{O,MoO}_3$, wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterlässt dann beim Auflösen in Wasser ein säurereicheres Salz als schwer lösliches weisses Pulver.

Das Kalisalz, KO,MoO_3 . Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen vor dreifachsaurem Salz in eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist, und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlen-saures Kali zu gleichen Aequivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heissem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiede-

*) M = Metall.

**) Mo = 46, O = 8.

nen sauren Salz trennte, und über Schwefelsäure liess. Dieses saure Salz habe ich nicht näher untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind gewöhnlich mikroskopisch klein; mitunter erhielt ich grössere, dem Auge deutlich erkennbare. Sie wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit lange befreit. Ich kann die Angaben von Svanberg und Struve *) über die Eigenschaften des Salzes bestätigen. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft flüchtig, schmilzt erst bei sehr starker Rothgluth, das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer merkbar krystallinischen Masse, die nach dem vollständigen Erkalten in ein feines weisses Pulver zerfällt. Dieselbe Erscheinung, wie sie das geschmolzene chromsaure Kali zeigt, und welche Mitscherlich nach verschiedenen Richtungen hin ungleiche Zerkleinerung der Krystalle erklärt.

Svanberg und Struve nahmen $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser an. Es dürfte jedoch entschieden als wasserfrei anzunehmen sein, da ich eine so geringe Menge Wasser fand, dass dasselbe jedenfalls als mechanisch eingeschlossen zu betrachten ist.

Die höchste darin gefundene Menge entsprach $\frac{1}{4}$ Aeq.

Die Kalibestimmung **) gab im Mittel 40,096

Die Formel KO, MoO_3 verlangt 40,222 p.C. Kali

*) Dies. Journ. 44, 265.

**) Bezüglich der Analyse der molybdänsauren Salze hinsichtlich der Molybdänsäure will ich bemerken, dass, wie die Bestimmungsmethoden dieser Säure unzuverlässig sind, auch die Bestimmung der Salze gesucht, eine genaue Methode aufzufinden; deshalb habe ich vor, in den Salzen bloss alle anderen Bestandtheile, ausser die Molybdänsäure, mit grösster Sorgfalt zu bestimmen. Was die Molybdänsäure anbelangt, so wurde bei denselben die Abscheidung der Molybdänsäure in folgender Weise vorgenommen: Das Salz wurde durch mässiges Glühen der Wassergehalt bestimmt, war, in Ammoniakflüssigkeit gelöst, was selbst bei den sauren Salzen ziemlich leicht geschieht, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt, dann Schwefelammonium bis zu

Delafontaine *) giebt an, das Kalisalz, $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen anstehende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit dem angeblichen Kalisalz Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmuttfarbenen glänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dies. Journ. 95, 138.

nen sauren Salz trennte, und über Schwefelwasserstoff liess. Dieses saure Salz habe ich nicht weiter untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind mikroskopisch klein; mitunter erkennt man deutlich erkennbare. Pressen zwischen Fließpapier befreit. Ich kann bestätigen, dass Struve *) über die Eigenschaften dieses Salzes ist in kaltem Wasser flüchtig, schmilzt leicht, und das geschmolzene Salz bildet eine Masse, die bei der Lösung einer entsprechenden Menge Wasser, sondern bildet sich aus derselben Flüssigkeit, wenn man eine Lösung des Salzes mit Natron bis zur Sättigung versetzt, oder, betreffenden Orts angeführt nach $\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$, aus saurer Verbindung neuer Verbindung aus der Mutterlauge auf diese Weise gewonnenes Salz aus 26,05 p.C. Natron.

Die Formel $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 100 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es sämtlich Wasser.

Das Magnesiasalz, $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Von *Magnesia alba* mit Molybdänsäure und Wasser und Abdampfen der Lösung, erhielt Struve ein Salz, welches 5 Aeq. Wasser. Durch gleiche Behandlung mit Salzsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lösung, erhielt man ein Magnesiasalz, welches ganz analog der *Magnesia* zusammengesetzt ist. Es krystallisiert in glänzenden, dünnen zu Drusen vereinigte Krystalle, die viel Aehnlichkeit haben mit dem kleinsten Salze. Es verwittert an der Luft ungeachtet, dass es sich in verschlossenen Gefässen auch unverändert aufbewahren; es beginnt darin zu zerfallen, und die Krystalle sinken.

Delafontaine *) giebt an, das Kalisalz, $\text{KO}, \text{MoO}_3 + 5\text{HO}$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks gegläht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dia. Journ. 95, 138.

schiefe rhombische Tafeln erkennen. Die Krystalle besaßen einen neten Perlmutterglanz. Die Krystalle waren ganz dem analog zusammengesetzt, als $\text{NaO}, \text{WoO}_3 + 2\text{HO}$, und dürfte je sein. Das letztere Salz zeigt dieselbe Krystallform und denselben Perlmutterglanz; nur scheint es leichter in Wasser zu lösen zu können, als das Molybdätsalz.

Dieses entsteht nicht bloß aus äquivalenter Mengen von Molybdätsalz und Natron, Auflösen der geschmolzenen Säure in der Lösung eines kohlensauren Natrons, sondern auch aus reicheren Salzen, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Natron bis zur Sättigung mit es auf bei der, betreffenden Orts, mit dem Salzes $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$, aus der es nach jener Verbindung aus der Lösung

Ein auf diese Weise gewonnenes Salz enthält Wasser und 25,81 p.C. Natron.

Die Formel $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ entspricht 26,05 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es 1,24 p.C. Wasser.

Das Magnesiasalz, $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$, wird von *Magnesia alba* mit Molybdänsäure durch Auflösen und Abdampfen der Lösung, erhitzt mit 5 Aeq. Wasser. Durch gleiche Behandlung mit Molybdänsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten, erhält man ein Magnesiasalz, welches ganz dem Molybdätsalz ähnlich ist. *Magnesia* zusammengesetzt ist. Die Krystalle sind glasglänzenden, dünnen zu Drusen, die sehr viel Aehnlichkeit haben mit dem Bittersalz. Es verwittert an der Luft, lässt sich in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren; es bedarf nicht feucht zu werden, und die Krystalle

*) Dies. Journ. 61, 453.

ähnlichen Masse zusammen. In kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in anderen Magnesiasalzen der Molybdänsäure bestimmt. Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Magnesia.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
MgO	13,072	13,31
MoO ₃	45,751	—
7HO	41,177	40,719

hegte die Vermuthung, dass sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, dass die Molybdänsäure Magnesia wirklich solche Doppelsalze bilden kann, welche deshalb interessant sind, weil sie Analogien zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure, noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO, 2MoO_3$.

Das Natronsalz, $NaO, 2MoO_3$. Svanberg und Struve *) erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Molybdänsäure in dem Aequivalentenverhältniss 1:2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht weiter, sondern lösten sie in heissem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach saures Salz, das nach ihren Angaben 1 Aeq. Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, dass sie wasserfreies zweifach molybdänsaures Natron sind.

*) Dies. Journ. 44, 277.

Ich erhielt daraus im Mittel 18,242 p.

Die Formel $\text{NaO}, 2\text{MO}_3$ verlangt 18,128 p.

Ich habe jedoch dieses Salz noch erhalten, welcher ein interessantes Verhalten gegenüber Molybdänsäure erkennen lässt. Diese verhält sich dem salpetersauren Natron ähnlich, wie das hydratisirte Salz, insofern sich bei Austreiben der Hälfte der Salpetersäure ein Salz bildet. Trägt man in schmelzendes salpetersaures Natron, welches nicht stärker erhitzt wird als das Salz, welches ausreicht, Molybdänsäure ein (auf 1 Aeq. Natron 1 Aeq. Molybdänsäure), so wird nicht alles ausgetrieben, sondern bloß die Hälfte. Beim Erkalten bildet man in der erstarrten Masse die Bildung förmiger Krystalle, die nach dem Behandeln mit Wasser wegwaschen des unzersetzten Salpeters zurückerhalten. Die Krystalle sind das zweifachsaure Salz, stellen sich als glänzende Nadeln dar, sind wasserfrei, und schmelzen bei lang anhaltender Digestion auf. Bei sehr hoher Glühhitze schmelzen sie zu einer gelblich gefärbten Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Dieses Salz gab 18,002 p.C. Natron.

Die Formel $\text{NaO}, 2\text{MoO}_3$ verlangt 18,128 p.

Ganz gleich, wie gegen salpetersaures Natron, verhält sich die Molybdänsäure gegen salpetersaures Natron. Ebenfalls die Hälfte des Salpeters unzerlegt, und Krystalle treten auf, die ohne Zweifel das gleiche Salz sind. Ich kann leider keine analytischen Resultate liefern, da es mir bisher nicht möglich war, das Salz zu erhalten, und zwar aus dem Grunde, weil die Entfernung des unzersetzten Salpeters nothwendig mit Wasser so rasch unter Bildung von Molybdänsäure Salz zersetzt wird, dass eine Reindarstellung nicht möglich ist.

Salze nach der allgemeinen Formel: $3\text{MO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$

Hierher gehören mehrere, schon lange bekannte, denen aber bisher eine ganz andere Zusammensetzung

schrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen, haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, dass die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz *) in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dass die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svanberg und Struve und Zenker dargestellte Alkalisalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung obiger Formel am nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine **) gezeigt, dass die Resultate der Analysen jener Salze am besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit grösster Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich, neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das Ammonsalz, $3\text{NH}_4\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$. Es ist dies das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel:



Ich muss bemerken, dass ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte.

Die Analyse dieses Salzes gab in p.C.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81,380	81,113	81,258	81,439	81,331	81,304
	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel	
Ammon	12,754	12,585	12,720	12,609	12,667	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 53 u. 59.

**) Dies. Journ. 95, 136.

Damit stimmt die Formel überein:

	Ber.	Gef.
$3\text{NH}_4\text{O}$	12,913	12,667
7MoO_3	81,126	81,304
4HO	5,961	—

Zur Bestimmung der Molybdänsäure in wurde das gepulverte Salz im Platintiegel m so, dass eben der Boden des Tiegels zum schw kam. Obschon die Molybdänsäure bei Rothglü ist, hat man doch, beim Einhalten jener Tempe mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürch mich davon überzeugt durch wiederholte Versu genen Mengen reiner Molybdänsäure, die ich, lang in obiger Weise erhitzte, ohne den geringe verlust wahrzunehmen. In II und III besti Säure durch Glühen des Salzes mit einer gewogenen Menge vollkommen reinen und u dem Versuch nochmals schwach geglühten B Glührückstand, weniger dem angewandten dann die Menge der Säure. Die analytisc welche fast alle Chemiker, die das gewöhnlic untersuchten, angeben, stimmen so ziemlich überein; nur eine Angabe macht davon ei Dr. Maly *) nämlich hat ein unter ganz gleich dargestelltes Salz analysirt und von den bish fallend verschiedene Resultate erhalten, nach dasselbe die Formel $\text{NH}_4\text{O}, 4\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ auf im Verlaufe meiner Untersuchungen auf kei stiess, und durch oft wiederholtes Auflösa säure in Aetzammoniak und Krystallisiren Salz von constanter obiger Zusammensetzung ich mich veranlasst, jenes angebliche vierfache näheren Untersuchung zu unterziehen. Es möglich, da in der Präparatensammlung des des Herrn Prof. Gottlieb jenes von Dr. Maly vorhanden ist. Ich fand zunächst, dass es, i chen längere Zeit stark geglüht, sich nicht

*) Dies. Journ. 78, 326.

Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern, selbst nach dem stärksten andauernden Glühen, einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterliess. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser, noch Natron, und zwar letzteres zu 6,042 p.C.

Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war.

Das Natronsalz, $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$, wurde zuerst von Zenker *) dargestellt, durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel:



auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, dass die procentische Zusammensetzung des Salzes am besten der Formel $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$ entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am meisten nähern. Delafontaine giebt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes, zwar grosse, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt dies Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von 2 Zoll. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Aeq. des Salzes $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron in wässriger Lösung.

Die Analyse desselben gab:

	Ber.	Gef.
3NaO	11,908	11,667
7MoO ₃	62,740	—
22HO	25,352	25,098

*) Dies. Journ. 58, 486.

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	III.	IV.	Mittel
Natron	15,679	15,574	15,626

Die Formel $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3$ verlangt 15,952 p.

Das krystallisirte Salz verwittert an der L
8,96 p.C. = 8 Aeq. Wasser verliert.

Bei 100° getrocknet verliert es 24 p.C. V
21 Aeq. entspricht.

Das letzte Aequivalent geht zwischen 120 n

Das Salz enthält kein durch Basen vertretb
Behandelt man 1 Aeq. in wässriger Lösung mit
kohlensaurem Natron, so wird eine entsprechen
einfach saures Salz verwandelt, während der
unverändert aus der Lösung krystallisirt. Nim
1 Aeq. des Salzes 4 Aeq. kohlensaures Natron
vollständig in einfachsaures Salz übergeführt.

Das Kalisalz, $3\text{KO}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{HO}$, wurde
Svanberg und Struve dargestellt, welche dafür
 $4\text{KO}, 9\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$ aufstellten. Delafontaine
Isomorphismus dieses Salzes mit dem gewöhnlich
salze hin und zeigte, dass die Zusammensetzung
obigen Formel, als der von Svanberg und St
genommen entspricht.

Das Magnesiasalz, $3\text{MgO}, 7\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$. D
dung war bisher nicht bekannt. Ich erhielt si
williges Verdampfen einer Lösung des Salzes M
7HO, welche mit der entsprechenden Menge S
nämlich auf 7 Aeq. des letzteren Salzes 4 Aeq. S
hydrat, versetzt war. Es krystallisirt in kleinen
Krystallen, welche dicktafelförmige schiefe Pris
sich gern um ein Centrum zu Drusen verein
durchsichtig, glasglänzend, in kaltem Wasser zi
noch leichter in heissem löslich, luftbeständig. E
bis zur Rothglühhitze verliert es alles Wasser, o
lybdänsäure sich verflüchtigt. Das entwässerte S
wenn man es zuerst mit Aetzammoniak in der W
delt und dann Salzsäure hinzufügt, vollständig a

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
3MgO	8,220	8,455
7MoO ₃	67,123	—
20HO	24,657	24,593

Salze nach der allgemeinen Formel: $\text{MO}, 3\text{MoO}_3 + p\text{HO}$.

Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von molybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, dass alle Glieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen abheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äusseres Aussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumenohrartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Grösse gebildet sind. Unter der Loupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Structur dieser Warzen, welche, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher äusserst kleiner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen eigen einen Seidenglanz.

Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse, flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden, nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die allgemeine Eigenschaft, dass sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heissem Wasser löslich sind.

Es giebt eine allgemeine Methode für die Darstellung der hierher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer, wenn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit Wasser und so viel Molybdänsäure kocht, dass von der letzteren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt, und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das geeignetste Verhältniss ist, auf 1 Aeq. Basis im kohlensauren Salz, ungefähr 1 Aeq. Molybdänsäure. Diese Lösungen enthalten eigentlich anders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim freiwilligen Verdampfen erst die dreifachsauren Salze entstehen. Ich erwähne dies hier nur flüchtig, und werde das Nähere darüber bei den vierfachsauren Salzen anführen.

Die dreifachsauren Salze entstehen auch, wenn man zur Lösung der anderen säureärmeren molybdänsauren Salze

Das wasserfreie Salz enthält in

Natron 15,679

Die Formel $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3$

Das krystallisirte Salz

8,96 p.C. = 8 Aeq. Wasser

Bei 100° getrocknet

21 Aeq. entspricht

Das letzte

Das Salz

Behandelt man diese Salzen das Natron

kohlensaure Natron.

einfach Natronsalz, $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$. S

unverändert stellten es zuerst dar, indem sie zu e

1 Molybdänsäure in kohlensaurer Natronlösung

vorsichtigerweise hinzusetzten, so lange, als sich

gebildete Niederschlag beim Umschütteln w

Es schied sich dann das Salz in Form eines vo

derschlags ab, der aus lauter äusserst feinen

Krystallen bestand. Dies ist nicht die einzig

weise dieser Verbindung, und ich kam der

geben. Am besten erhielt ich dieselbe dur

der Molybdänsäure mit einer Lösung von ko

tron in der Kälte, und zwar so, dass ich bei

dem Verhältniss von 1 Aeq. kohlensaurem Na

mehr als 3 Aeq. Molybdänsäure anwendete.

Aufbrausen entweicht die Kohlensäure un

Molybdänsäure bleibt ungelöst. Nach dem F

sich das Salz bei dem freiwilligen Verdamp

beschriebenen Form ab. Die Molybdänsäure

und eine solche sein, bei deren Darstellung k

angewendet wurde. Das Salz entsteht ferner

lybdänsäure in eine kochende Lösung entw

saurem Natron oder des Salzes $3\text{NaO}, 7\text{M}$

lange einträgt, als sie sich noch löst, filtrir

verdampfen lässt. Auch erhält man dies

*) Dies. Journ. 44, 278.

des Salzes, $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$,
 em Ueberschuss zusetzt und die Lö-
 sst. Endlich entsteht das dreifach-
 dem achtfachsauren, wenn man zu
 Aeq. desselben, 1 oder 2 Aeq. kohlen-
 beim freiwilligen Verdampfen.

ndlung von Molybdänsäure mit einer
 urem Natron in der Kälte dargestellte
 lyse:

	Ber.	Gef.
NaO	10,197	10,108
MoO ₃	69,080	—
HO	20,723	20,389

es aus dem Salze, $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$,
 erhaltenen, gab:

	I.	II.	Mittel
a . .	10,288	10,322	10,305
er . .	20,953	20,302	20,627

ormel übereinstimmt.

lor es nahe 17,06 p.C. Wasser.

t das Salz noch 1 Aeq. Wasser zurück.

rlor es bei 120° 17,425 p.C. Wasser, welches

onsalz scheint, wie überhaupt alle Salze
 zu den constantesten Verbindungen der Mo-
 : Basen zu gehören.

st sich durch ein interessantes Verhalten aus.
 ichtkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich.
 kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich
 ser ungemein leicht und in grosser Menge auf.
 ersuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei
 Temperatur und bei 100°, führten zu nach-
 gebnissen. Die Versuche wurden in der Weise
 ass das Salz in solcher Menge mit Wasser bei
 den Temperatur behandelt wurde, dass eine
 isung entstand und noch ein grosser Theil des
 öst blieb. Eine gewogene Menge der gesättigten
 de abgedampft und durch Glühen des Rückstan-

des die Menge des darin enthaltenen wasserfreien bestimmt.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 3,878 Th. 100 Th. Wasser.

Während bei 20° 100 Th. Wasser nur 3,878 Salzes lösen, lösen 100 Th. Wasser bei 100° ungefähr also beiläufig 35mal mehr als bei 20°.

Sehr merkwürdig ist folgendes Verhalten: An heiss bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen das Salz in der besten krystallinischen Form mit 7 Aeq. Wasser ab, und wie gesagt, in kaltem Wasser schwer löslich. Lässt man dagegen ganz kleine Mengen freiwillig verdampfen, so geht die Verdunstung rascher, und zwar in der Weise, dass man einzelne Tropfen der concentrirten Lösung auf eine Glasplatte fallen lässt, so erstarrt nach einiger Zeit der Tropfen zu einer durchsichtigen, spröden, amorphartigen Masse, die in kaltem Wasser vollständig löslich ist. Dies gelingt besonders gut in Räumen, in denen die Luft trocken ist und circulirt, wie z. B. in Localen, die mit der stärksten Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingt der Versuch nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwas erwärmt. Dieses so erhaltene amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Salz, enthält Natron und Molybdänsäure in demselben Verhältniss wie das krystallisirte, hat aber einen geringeren Wassergehalt.

0,8600 Grm. desselben gaben 0,1166 Grm. Wasser = 13,558 p.C., welche Menge etwa 4 Aeq. entspricht, während die 13 p.C. fordern. Das krystallisirte Salz enthält 20 p.C. Wasser.

Ganz gleich verhalten sich die übrigen Salze der Gruppe, wie ich bei einzelnen derselben zeigen werde.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liegt die Vermuthung am nächsten, dass diese Salze in zwei verschiedene Gruppen auftreten können, einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, und einer leicht löslichen amorphartigen.

gehalt. Aehnliches kommt bei den
or *).

Verbindung erwähnen, welche aus dem drei-
ch Einwirkung reducirender Substanzen er-
zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen
salte, wie das sogenannte saure wolframsaure
n berg und Struve ersteres Salz mit Was-
dies. Journ. 44, 279) gelangten aber nicht zu
ndung analogen Körper, sondern zu einer
des Molybdäns. Ich versuchte den Weg ein-
Vöhler, Wright (dies. Journ. 54, 136) beim
lgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte
Es ist mir aber gelungen mit Zink eine partielle
und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten,
rosse Aehnlichkeit mit der erwähnten Wolfram-
an verfährt bei der Darstellung am besten fol-
h molybdänsaures Natron wird in einem Por-
n, und in die geschmolzene Masse, welche nicht
eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen
(auf 3 Th. des Salzes etwa 1 Th. Zink). Nach-
ragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze
ndenen Substanz, deren Bildung vom Zink aus-
ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten be-
selnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in
h alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink
sacht schliesslich mit Wasser. Es bleiben kleine,
Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette
Metallglanz besitzen und im Ansehen etwa subli-
ich sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich
in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt.
Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht ange-
jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mässigem
weisses Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure
n sind auch diese Krystalle gute Leiter der Elektrizität,
iner Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch
zielt den Körper nach diesem Verhalten anfangs für
Verbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte
Untersuchung zur Ueberzeugung, dass er keine Spur
it, sondern eine Verbindung des Molybdäns mit Sauer-
steht aus 1 Aeq. Molybdän und 2 Aeq. Sauerstoff, ist
per, den Svanberg und Struve durch Einwirkung
auf das dreifachsaure Natronsalz als braunes Pulver

Das Kalisalz, $\text{KO}_3\text{MoO}_3 + 3\text{HO}$, w
und Struve zuerst dargestellt. Es ent
Zersetzung anderer Kalisalze der Molybd
die meisten eine grosse Neigung haben, u
dreifachsauren Salzes zu zerfallen. Auf be
man es, wenn man Molybdänsäure mit
(auf 1 Aeq. kohlen-saures Kali 2 Aeq. Mo
sammenschmilzt, und die erkaltete Masse
Wasser auskocht. Sie löst sich nach und
dar, da die Krystalle, wie

dar, da die Krystalle, wie erwähnt, durch Salpetersäure
welche sie in Molybdänsäure verwandelt. Die Kry-
stalle und eine gewogene Menge wurde im Platintie-
gel Salpetersäure erwärmt, der Ueberschuss letzterer Sä-
re zu beginnender Rothglühhitze erhitzt und die Gewichtszunahme
0,6918 Grm. gaben 0,7767 Molybdänsäure, also
0,8305 Grm. gaben 0,9305 Molybdänsäure.

0,9305 Grm. gaben 0,7767 Molybdänsäure, also 1
0,9305 Grm. gaben 0,9337 Molybdänsäure, also 1
Die Formel MoO_3

Die Formel MoO_2 verlangt auf 100 Th. MoO_2 112 Th. H_2O .
Die etwas zu gering ausgefallene Gewichtszunahme rühren, dass ich das Präparat nicht in absolut reiner, sondern in einer Lösung von Zink zu Gebote stand. Die Hilfe der Loupe deutlich unter den Krystallen einer Menge eines unkrystallinischen schwarzgrauen Pulvers, welches weder durch den oben beschriebenen Reinigungsprozess noch durch Abschlämmen wegzubringen war. Höchstwahrscheinlich dieser Körper Blei sein, weil das benutzte Zink eine Menge jenes Metalls verunreinigt war.
Svanberg und Struve haben die Verbindung von Molybdänsäure für molybdänsäurehaltig gehalten.

Svanberg und Struve hielten diese Verbindung für molybdänsaures Molybdänoxydul, zusammengesetzt aus MoO_3 und MoO_2 . Es steht jedoch der Annahme nichts entgegen, dass das Oxyd MoO_2 sei. Die Existenz des Molybdänoxyduls ist neuerer Zeit ziemlich problematisch geworden, während Svanberg und Struve erwiesen ist. Das Verhalten gegen demselben molybdänsaures Kali gebildet wird, lässt zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhan zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhan Schluss hat aber keine grössere Berechtigung als der, dass dünsäure dabei durch Oxydation erst aus dem Oxyde MoO_2 ist. Es kann dies ja recht gut eine jener, für viele Fälle oxydirenden Wirkungen des Kalis sein, hervorgerufen durch dieser starken Base mit der Säure, deren Entstehung möglich ist, ein Salz zu bilden.

er rasch die Zersetzung, und in kurzer
eifach molybdänsaures Kali als volu-
gebildet, dass die ganze Flüssigkeit zu
eht.

issem Wasser weit weniger löslich, als
ronsalz, verhält sich auch in Bezug auf
Wasser bei höherer Temperatur an-
bei 100° alles Wasser verliert.

Salzes verloren bei 100° 0,0917 Grm.,
entsprechen, 0,8156 Grm. gaben beim
er, entsprechend 9,514 p.C.

hnung aus der Formel enthält das Salz

alz, $\text{MgO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$. Es wurde er-
zen einer Lösung des Salzes $\text{MgO}, \text{MoO}_3 +$
berschuss von Essigsäure und freiwilliges
erhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser
arch Pressen zwischen Fliesspapier ge-
eh der Form und Löslichkeit dieses Salzes,
ten dieser Reihe, gilf das früher über das
ten der Salze dieser Gruppe Gesagte.

ensetzung ist: $\text{MgO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
MgO	6,250	6,421
3MoO ₃	66,625	—
10HO	28,125	27,735

lz, $\text{CaO}, 3\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$. Dieses Salz, so wie
n wurden nach der oben angegebenen allge-
der Darstellung dieser Verbindungen erhalten.
; des Kalks kam ein ähnliches Verfahren zur
ie bei der Aufschliessung der schwefelsauren
den, nämlich Schmelzen mit kohlensaurem
Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde durch
in Aetzkalk verwandelt und dieser gewogen.

u. fand ich:

	I.	II.	Mittel
lk	9,399	9,737	9,568
asser	18,635	18,343	18,489

spricht der Formel: $\text{CaO}, 3\text{MoO}_3 + 6\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
CaO	9,589	9,568
3MoO ₃	71,918	—
6HO	18,493	18,489

Das Zinksalz, $\text{ZnO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$. Das Salz wurde von der Molybdänsäure durch Schmelzen des Salzes mit kohlen- saurem Natron, Behandeln mit heissem Wasser, wobei es als Oxyd zurückbleibt, getrennt.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	11,920	11,861
3MoO ₃	61,656	—
10HO	26,424	25,901

Das Kobaltsalz, $\text{CoO}, 3\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$. Das Salz ist rosenroth. Das Kobaltoxydul wurde bestimmt, dass das Salz mit kohlen- saurem Natron, der nach dem Behandeln mit Wasser zu- rückbleibende Rückstand durch ziemlich starkes Glühen bis zu dem Gewicht in die Verbindung Co_3O_4 übergeführt

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
CoO	11,084	10,937
3MoO ₃	62,242	—
10HO	26,674	26,242

Das Kupfersalz, $\text{CuO}, 3\text{MoO}_3 + 9\text{HO}$. Das Salz wurde bei I und II durch Schmelzen mit kohlen- saurem Natron, wobei es als Rückstand bleibt, abgeschieden. Beim Kochen des Salzes mit Kalilauge im Ueberschuss der Methode lieferte ein günstigeres Resultat, während die ersteren, wie ersichtlich, etwas zu gering ausfielen. Das Salz hat eine sehr helle blaue Farbe. Die Zusammen-

	Ber.	Gef.
CuO	12,005	11,748
3MoO ₃	63,502	—
9HO	24,493	24,605

Das amorphe Salz, auf die beim Natron- saurem Natron Weise erhalten, eine gummiartige, hellgrüne Masse, die in kaltem Wasser leicht lösliche Masse darstellt. In p.C. Wasser.

Das wasserfreie Salz enthält 15,580 p.C. Wasser.

$\text{CuO}, 3\text{MoO}_3$ verlangt 15,899 p.C. Kupferoxyd. Gehalt würde $6\frac{1}{2}$ Aeq. entsprechen.

Die allgemeine Formel: $\text{MO}, 4\text{MoO}_3 + n\text{HO}$.

In der vorhergehenden Reihe habe ich analysirt dieselben nach einer allgemeinen Methode, nämlich durch Kochen der kohlensauren Basen mit so viel Molybdänsäure, dass ein Theil der letzteren noch ungelöst bleibt, freiwilliges Verdampfen der Lösung. In den so analysirten ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet, dreifachsaures Salz enthalten, sondern ein Salz, in dem das Aequivalentverhältniss zwischen Basis und Säure 1 : 4 ist.

Die Zersetzung der letzteren Salze entstehen erst durch freiwilliges Verdampfen der Lösungen tritt ein, indem sich das beständigere dreifachsaure Salz scheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch durch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz, $\text{Na}_2\text{O}, 7\text{HO}$, angegeben habe, wenn man nämlich die Lösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte freiwillig verdampfen lässt. Man erhält so diese Salze, durchsichtige, spröde Massen, welche in kochendem Wasser leicht löslich sind. Man könnte sich fragen, ob Salze dieser Zusammensetzung existiren und die Vermuthung hegen, dass diese Salze blosses Gemenge von dreifachsauren Salzen und Säure sind; allein mancherlei Thatsachen, die ich anführen werde, sprechen entschieden für die Existenz dieser Verbindungen.

Im Versuch der Darstellung eines solchen Salzes habe ich derselben Basis oft wiederholt und gefunden, dass eine constante Menge von Molybdänsäure aufgeführt und jedesmal das Verhältniss zwischen Basis und Säure wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht ein Salz dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen

Basen die analogen Versuche gemacht, und gefunden, dass, wie die Analysen zeigen, stöchiometrischen Mengen von Molybdänsäure aufgenommen werden. Die Lösungen gehen und zwar immer 1 Aeq. Basis auf 1 Molybdänsäure. Wären nun diese Substanzen dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure, so müsste man zusehen, warum bei den erwähnten Versuchen eine ständige Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird, nicht einmal mehr, einmal weniger. Noch ist die Existenz dieser Salze der Umstand, dass sie nicht in einer Form zu erhalten sind, ein Natronsalz von dieser Zusammensetzung in einer Form zu erhalten. Ich habe von diesen Salzen das Natronsalz, Kalksalz und Zinksalz dargestellt.

Das Natronsalz, $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung von $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ oder des Salzes $3\text{NaO}, 7\text{MoO}_3 + 10\text{HO}$ von kohlensaurem Natron zum Kochen oder zum Sieden so lange Molybdänsäure einträgt, bis sie noch gelöst wird. Nach dem Filtriren trocknet man auf eine Glasplatte und überlässt sie der Verdunstung. Jeder Tropfen erstarrt nach dem Trocknen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, die im Wasser leicht löslich ist. An der Luft trocknet, trübt sich das Salz bald und wird undurchsichtig in Folge der Zersetzung in ein dreifachsaures Salz. In verschlossenen Gefässen bewahrt, so wie auch die übrigen Salze diese Eigenschaft aufbewahren. Es ist gewöhnlich nicht frei von partieller Reduction der Säure, etwas gelblich gefärbt. Diese Reduction ist aber so unbedeutend, dass auf die Zusammensetzung des Salzes kein Einfluss ausübt. Das Salz verliert beim Erhitzen die Feuchtigkeit, wird emailartig, weiss, und schmilzt bei gelber Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei weiterer Erhitzung zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen erleidet es aber Zersetzung, und die Molybdänsäure zu verflüchtigen beginnt.

ehrte zu der Zusammensetzung



	Ber.	Gef.
NaO	8,599	8,883
4MoO ₃	77,671	—
5½HO	13,730	14,080

rwähnt, zersetzt sich das vierfachsäure Salz, e Mengen der Lösung freiwillig verdampfen ng des Salzes, $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$. Dass lende Salz wirklich das dreifachsäure ist, e Resultate: Das erhaltene Zersetzungspro- i Aeusseren dem dreifachsäuren Salz ganz t kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließ- und dann analysirt.

im Mittel 9,801 p.C. Natron und 20,454 p.C.

l $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ verlangt 10,197 p.C. 23 p.C. Wasser.

nal eine beträchtliche Menge der Lösung des Natronsalzes der Zersetzung überliess, bemerkte m die Ausscheidung des dreifachsäuren Salzes erfolgte und eine grosse Menge davon sich ge- n kleiner Stillstand eintrat. Ich goss dann ab und fand, dass dieselbe in viel grösseren kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausge- konnte, ohne dass sie sich beim Festwerden ultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem lösliche Masse, die noch unter der Rothglüh- und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich Zusammensetzung dieser Substanz.

m. gaben 0,2174 Grm. Wasser und 0,1775 Grm. Natron, entsprechend 0,0773 Natron. Die bsubstanz enthielt somit 8,109 p.C. Natron, was sammensetzung $\text{NaO}, 5\text{MoO}_3$ entspricht, welche tron verlangt.

m einzelnen Ergebniss lässt sich durchaus nicht, einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass ein der Molybdänsäure wirklich existire. Svan-

berg und Struve *) geben zwar an, die Zusammensetzung erhalten zu haben; jedoch auch nur vom Zufall ab. Ich habe in weiteren Versuche in dieser Richtung an

Wird die gesammte Menge der Mutterlauge, die ich jene eben erwähnte Substanz erhielt, in Portionen auf eine Glasplatte zu vertheilen und verdampfen überlassen, so scheint die Zersetzung zu schreiten, indem sich wieder ein dem ursprünglichen Körper ähnlicher Körper abscheidet, neben welchem bereits alles Wasser verdampft ist, nichts anderes bemerken kann. Dasselbe ist bei der Lösung des vierfachsauren Salzes, wenn es ruhig bis ganz zur Trockne verdunstet, neben dem erhaltenen, dem dreifachsauren Salze ähnlichen Producte nichts anderes, das bemerkt werden. Es ist hiermit schwer zu entscheiden, ob die Weise die Zersetzung eigentlich vor sich geht. Das Zersetzungsproduct gab nur dann die richtige Zusammensetzung des dreifachsauren Salzes, wenn die Lösung des vierfachsauren Salzes nicht ganz bis zur Trockne verdunstet, sondern mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Dasselbe wäre die Zersetzung des vierfachsauren Salzes in ein dreifachsaures und freie Molybdänsäure. Es muss also, wie vorhin Angeführten, wenn alles bis zur Trockne verdunstet, die abgeschiedene Molybdänsäure so vertheilt werden, dass sauren Salze anhängen, dass sie sich nicht abwaschen lässt, was wohl möglich wäre.

Das krystallisirbare Natronsalz, welches ich einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfachsauren Salzes (siehe dieses) als Nebenproduct einer geringeren Menge Salzsäure als zur Bildung des Salzes gerade nothwendig ist, genommen hatte, wurde in Flüssigkeit das achtfachsaure Salz auskrystallisirt, und sich das vierfachsaure Salz ab. Um vorzutreten zu sein, versuchte ich nun die Darstellung

*) Dies. Journ. 44, 275.

iemlich concentrirten Lösung des Salzes
) mit der nöthigen Menge Salzsäure von be-
 (auf $4(\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}), 3\text{HCl}$), und erhielt
 rystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten,
 t sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem
 rkt man lauter gleichartige Krystalle. Die
 n kaltem Wasser schwer löslich, in heissem
 cht. Es kann dieselbe deshalb auch ohne
 in erhalten und von etwa beigemengtem Chlor-
 tfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem
 werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser
 ich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz
 wischen Fliesspapier getrocknet.

nalyse ergibt sich die Formel:



	Ber.	Gef.
NaO	8,493	8,424
4MoO ₃	76,713	—
6HO	14,794	14,965

erfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10,000	9,810	9,910	9,900

el $\text{NaO}, 4\text{MoO}_3$ verlangt 9,967 p.C. Natron.

ksalz, $\text{CaO}, 4\text{MoO}_3 + 9\text{HO}$. Es wurde nach der
 allgemeinen Methode durch Behandlung von
 Kalk mit Molybdänsäure, dargestellt. Amorphe
 Masse von bläulicher Färbung, in kaltem Wasser

Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zer-
 r dabei bereits unter Verflüchtigung von Molyb-

lyse entspricht die Formel $\text{CaO}, 4\text{MoO}_3 + 9\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
CaO	7,197	7,447
4MoO ₃	71,981	—
9HO	20,822	20,257

sserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Kalk	9,559	9,145	9,443	9,382

rmel $\text{CaO}, 4\text{MoO}_3$ verlangt 9,091 p.C. Kalk.

uksalz, $\text{ZnO}, 4\text{MoO}_3 + 8\text{HO}$. Auf analoge Weise

wie das Kalksalz erhalten. Amorphe durch Wasser leicht lösliche, schwach blaugrün. Verhält sich in der Glühhitze wie das vorherige.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	10,341	10,570
4MoO ₃	71,320	—
8HO	18,339	18,123

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th

	I.	II.	III.
Zinkoxyd	12,880	13,290	12,575

Die Formel ZnO,4MoO₃ verlangt 12,6

Die Natronsalze dieser Reihe zeigen, dass die einfachsauren Salze der Molybdänsäure, so wie die zweifachsauren, in zwei Modificationen, einer in kaltem Wasser löslichen, amorphen, und einer in kaltem Wasser unlöslichen, krystallinischen, auftreten können. Unter Umständen bei der Bildung dieser Salze erhalten dieselben aus reinen Lösungen, wegen der Löslichkeit nicht krystallisiren, wohl aber aus Lösungen, welche fremde, krystallisirbare Salze, wie Chlornatrium, enthalten.

Ich zweifle nicht daran, dass sich alle Salze krystallisirt erhalten lassen, wenn man die obige Methode dargestellten reinen, concentrirten derselben mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt, dann der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Vor der letzten Gruppe der Molybdänsäure, welche bisher darzustellen war, will ich einige Bemerkungen einschalten über die Molybdänsäure. Graham *) führt dieselbe unter der Bezeichnung an und erhielt sie durch Dialyse der Molybdänsäure im Ueberschuss versetzten Lösung von Natron. Noch bevor ich zur Kenntniss von der Molybdänsäure gelangt war, hatte ich die lösliche Molybdänsäure auf dem Wege erhalten, nämlich durch Zersetzen

*) Journ. Chem. Soc. [2] 2, 318 und dies. Jour.

ure. Das Verfahren, welches ich dabei
 andes: Irgend eins der säurereicheren
 wendete theils das gewöhnliche Ammon-
 rfachsaure Natronsalz) wird in Wasser
 zum Sieden erhitzt und dann mit Chlor-
 der erhaltene Niederschlag wird mit
 ch Decantation vollständig ausgewaschen
 einer Porcellanschale auf dem Wasserbade
 wonnene Barytsalz wird dann mit Wasser
 rei angerührt und durch die zur Sättigung
 tenen Baryts erforderliche Menge einer
 i bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut,
 em Barytsalze zu reserviren für den Fall,
 zu viel Schwefelsäure angewendet hätte.
 liesfalls vorsichtig von ersterem in kleinen
 Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit
 zte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung
 lcher Punkt nicht besonders schwierig zu
 Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so dass
 Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht ange-
 ie freigewordene Molybdänsäure eine kleine
 n auflöst.

g der Darstellung wird dadurch umständlich,
 m auf oben erwähnte Weise erhaltenen Baryt-
 den Barytgehalt bestimmen muss, um die zur
 thige Menge von Schwefelsäure berechnen zu
 n es gelang mir bisher nicht, ihn zu verein-
 h nur aus den, aus säurereicheren Alkalisalzen
 ytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt,
 Niederschläge, wie ich mich überzeigte, keine
 sammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge
 r Salze zu sein. Ueberhaupt zeigen die Lösun-
 lkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen
 nlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer
 ng der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so
 angs jeder Tropfen einen zähen, käsigen Nieder-
 beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald
 in Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht

mehr verschwindet, und dann lässt sich durch Zusatz von Chlorbaryumlösung bis zum Vorwachen fast alle Molybdänsäure ausfällen. Bedingungen für das Gelingen der Darstellung der löslichen Molybdänsäure ist die Fällung des Barytsalzes in der Siedhitze zu vermeiden.

Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure setzt sich schwefelsaures Baryt absetzen und filtrieren. Die reine Säure darf weder mit verdünnter noch mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt werden. Die Lösung ist fast völlig farblos, bei Verdünnung sauren, metallischen Geschmack, färbt sich bei Verdünnung zuerst schwach gelbgrün, dann hell grün. Beim Verdunsten über Schwefelsäure fällt die Molybdänsäure im festen Zustande als eine durchscheinende Masse, die durch eine Menge radial verlaufende Risse in viele Blätter zerfällt, welche sich leicht von der Schale lösen. Die so erhaltene Säure ist grünlich und zwar blaugrün oder blau, in dünnen Schichten ziemlich dunkel, was von einer geringen Reduction, hervorgerufen durch Einwirkung der Gegenwart von organischen Substanzen, wie z. B. Zucker, rühren mag. Gegen das Licht, bei Gegenwart organischer Substanzen, ist die Lösung der Säure sehr empfindlich. Taucht man Streifen von Filtrirpapier in die Lösung, und setzt erstere dann dem directen Sonnenlicht aus, so färben sie sich bald ziemlich intensiv. Die lösliche Molybdänsäure ist kurz nach ihrer Darstellung in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach einiger Zeit bewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht. Sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade lässt sich die Lösung unverändert eindampfen; es beginnt bald eine steigende Concentration rasch zunehmende Abscheidung einer weissen pulverförmigen Substanz, welche ein schwerlösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.

Beim Erhitzen bei gesteigerter Temperatur zerfällt die feste Säure ziemlich langsam in Wasser und bei v

den verschiedene, bestimmte Mengen des-
 lten. Erhitzt man die Säure bis zur begin-
 nitze, so verliert sie alles Wasser, und stellt
 iche unlösliche, wasserfreie Säure dar. Bei
 tze lässt sie sich so wie letztere, sublimiren.
 hen Säure lassen sich Studien über die Hy-
 länsäure, von denen es jedenfalls mehrere
 Ich bin eben mit den Untersuchungen dar-
 , deren Resultate ich in einer späteren Ab-
 llen werde.

r allgemeinen Formel: $\text{MO}, 8\text{MoO}_3 + n\text{HO}$.

bdänsäuresalze, deren Existenz man bisher
 e, sind nicht schwierig zu erhalten. Die mei-
 darstellen durch Zersetzung der Salze der
 Gruppen mittelst stärkeren Säuren. Sie sind
 lich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar
 mlich grossen Krystallen auf. Fast alle sind
 ht löslich, manche selbst in kaltem Wasser.
 zeichnen sich durch das Verhalten gegen gel-
 salt aus, und lassen sich dadurch von allen
 dänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Die-
 rzeugt nämlich darin einen rothbraunen Nie-
 hrend es in den Lösungen sämmtlicher anderer
 bdänsäure keine Fällung hervorbringt. Neben-
 merken, dass sich auch die Salze der anderen
 h gelbes Blutlaugensalz von einander unter-
 n. Die Lösungen der einfachsauren Salze wer-
 ses Reagens nicht verändert, die der dreifach-
 th, die der vierfachsauren dunkelroth gefärbt.
 r Krystallform der achtfachsauren Salze will ich
 den Umstand hervorheben, dass sie bei allen
 ein scheint, dem mono- oder triklinometrischen
 gehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze
 krystallisiren in schiefen, vierseitigen Prismen,
 durch die basische Endfläche, und lassen keine
 ombinationsflächen erkennen. Es lässt sich bei
 an Beobachtung durch den Gesichtssinn kein an-

derer Unterschied bei den Krystallen der wahrnehmen, als in der Grösse.

Ich fühle mich sehr zu der Vermuthung, dass eine krystallographische Untersuchung dieser nicht uninteressante Beiträge zur Lehre von Molybdänsäure liefern würde. Möglicherweise dürften die Krystalle Winkelverschiedenheiten zeigen, und es ist zu erwarten, dass bedeutende Vorwalten des gleichen Bestandtheils der Molybdänsäure, von grossem Einflusse auf die Krystallform.

Das Natronsalz, $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3 + 17\text{HO}$.
 Es wird durch Versetzen einer Lösung des einwertigen Salzes mit der erforderlichen Menge einer titrirten Salzsäure freiwilliges Verdampfen. Auf 8 Aeq. NaO , werden 7 Aeq. HCl genommen. Die Salzsäure bewirkt einen Niederschlag hervor, der aber beim Wiedervermischen wieder vollständig auflöst. Das erhaltene Salz wird durch Auflösen in Wasser und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkrystallisirt in schönen, ziemlich grossen Krystallen, die einem halben Zoll lang werden, einen in Form eines Rhomben Glasglanz besitzen, der besonders lebhaft in der Flüssigkeit sich noch in der Flüssigkeit befinden, worin sie noch klein sind, auch vollkommen zeigen, überhaupt schöner aussehen, als wenn sie ausgenommen und abgetrocknet sind. Liegen die Krystalle an trockener Luft liegen, so verlieren sie ihren Glanz und werden undurchsichtig, indem sich eine Menge Wasser an der Oberfläche ohne aber zu Pulver zu zerfallen. Sie behalten ihren Glanz, sind leicht zerreiblich, fühlen sich wie Fett an und zeigen im Aussehen grosse Aehnlichkeit mit Stearinsäure.

Das Salz ist in heissem sowohl, als kaltem Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen unverändert. Bei gesteigertem Verdampfen verliert es das Wasser und schmilzt noch auf der glühbitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer blättrig krystallinischen Masse

ur aber nur ein klein wenig über jene, die
zen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung,
ng von Molybdänsäure.

spricht der Formel: $\text{NaO}, 8\text{MoO}_3 + 17\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
NaO	4,166	4,206
8MoO ₃	75,270	—
17HO	20,564	20,144

reie Salz enthält in Procenten:

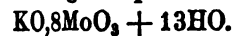
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
a	5,439	5,540	4,917	5,173	5,267

$\text{NaO}, 8\text{MoO}_3$ verlangt 5,245 p.C. Natron.
etrocknet, hält das Salz 3 Aeq. Wasser zurück,
nd 180 geht alles Wasser fort.

n. des bei 100° getrockneten Salzes gaben
Vasser, entsprechend 4,323 p.C. Dies ent-
welche nach der Berechnung 4,369 p.C. Was-

lz, $\text{KO}, 8\text{MoO}_3 + 13\text{HO}$. Ich erhielt dasselbe
n von dreifachsaurem Salz in eine Lösung der
bdänsäure. Das dreifachsaure Salz löst sich
uf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so
ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung
inischen Niederschlags stattfindet. Erwärmt
sich fast alles wieder auf, und die filtrirte Lö-
im Erkalten das achtfachsaure Salz in kleinen
den Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt
ndem es sich beim Uebergiessen mit demselben
schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Er-
t es sich wie das Natronsalz.

ammensetzung entspricht der Formel

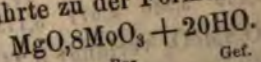


	Ber.	Gef.
KO	6,504	6,160
8MoO ₃	77,339	—
13HO	16,157	16,295

agnesiassalz, $\text{MgO}, 8\text{MoO}_3 + 20\text{HO}$. In gleicher
h Salzsäure aus dem Salze $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$
ie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle

als letzteres, aber deutliche, glasglänzende. Liegen an der Luft Wasser, ohne dass ein V Glanzes merkbar wäre, ist in kaltem Wasser. Bei beginnender Rothglühhitze schmilzt es schon zersetzt und Molybdänsäure verdüht. vorsichtiges Erhitzen bis nahe zum Schmelzen alles Wasser entfernen und so bestimmen. löst sich nach vorhergehender Digestion in Salzsäure vollständig auf.

Die Analyse führte zu der Formel:



	Ber.	Gef.
MgO	2,631	2,746
8MoO ₃	73,685	—
20HO	23,684	23,53

Das wasserfreie Salz enthält in Pro

	I.	II.	III.
Magnesia	3,720	3,638	3,467

Die Formel $\text{MgO}, 8\text{MoO}_3$ verlangt 3

Das Barytsalz, $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$

wurde ich zur Erkenntniss der Existenz

Molybdänsäureverbindungen geführt.

Verhalten der löslichen Molybdänsäure

wollte und zunächst eine Lösung der

rem Baryt behandelte, bemerkte ich

Umständen die Bildung eines krystal-

linen Salzes, dessen Zusammensetzung zeigte. Es

stellt, wenn man in die gelind erwär-

Molybdänsäure kohlensauen Baryt

sich darin noch auflöst. Es tritt bei

der kohlensaure Baryt zwar noch

wird, aber keine Auflösung mehr

liches Salz sich abscheidet. Aus

stallisirt beim Stehenlassen derselb-

in deutlichen, glasglänzenden, so

sich nicht umkrystallisiren; kalte

auf ein, heisses scheint es zu

kleinen Theil löst, während ein

nisches, schweres Pulver zurückb-

ngen über Molybdänsäure und deren Salze. 465

n achtfachsauren molybdänsauren Baryt
ere Weise erhalten und zwar, wenn man
lösung des achtfachsauren Natronsalzes mit
äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt
it sich selbst überlässt. Es entsteht ferner,
ner Lösung der löslichen Molybdänsäure
ng so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein
ine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum
olybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich
nach und nach das Barytsalz in Krystallen

Wege kann man aber kein völlig reines
n, da dasselbe immer etwas Chlorbaryum
n es, da es sich nicht umkrystallisiren lässt,
den kann.

ng des Baryts von der Molybdänsäure bei der
durch Schmelzen des Salzes mit kohlensau-
rd wurde derselbe als schwefelsaurer oder
ryt gewogen.

ässt sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe
tze entwässern; bei beginnender Rothglüh-
en zu schmelzen, wird aber hierbei schon zer-
olybdänsäure verdampft.

se gab $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{HO}$.

	Ber.	Gef.
BaO	9,581	9,426
8MoO ₃	70,130	—
18HO	20,269	20,352

serfreie Salz enthält nach obigen Daten in Pro-

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11,865	11,587	11,726

mel $\text{BaO}, 8\text{MoO}_3$ fordert 12,018 p.C. Baryt.

Analyse I verwendete Salz war durch Behand-
lichen Molybdänsäure mit kohlensaurem Baryt,
II und IV benutzte durch Wechselzersetzung aus
tem molybdänsauren Natron mit Chlorbaryum

Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung
n Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebe-

ner Weise erhalten wurde, gaben 0,1309 Grm. entsprechend 19,64 p.C. und 0,1028 Grm. schweef = 0,0675 Grm. Baryt, entsprechend 10,14 p.C.

Diese Resultate differiren etwas beträchtlich von den oben angeführten, weil, wie bereits erwähnt, die Methode dargestellte Salz mit ein wenig Chlorkalium unreinigt ist.

Das Kalksalz, $\text{CaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, ist ein Barytsalz zusammengesetzt. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus der Lösung einer gewöhnlichen Salzes $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Weinsäure mittelst Chlorcalcium das einfachsaure Kalksalz ausgeschieden, ein weisser, unlöslicher Niederschlag, welcher ausgewaschen und mit der entsprechenden Menge des angewandten Natronsalzes berechnet und mit titrirter Salzsäure behandelt. Dabei löst es sich in der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen als achtfachsaure Salz in sehr kleinen glasglänzenden Krystallen. Die Krystalle sind unter denen der beschriebenen Gruppe die kleinsten, unter der Loupe jedesmal als schiefe Prismen erkennbar. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht jedoch in heissem Wasser löslich. Erhitzen verhält es sich ganz so, wie das Barytsalz. Es wurde durch Aufschliessen mit kohlensaurem Ammonium kohlensaurer Kalk abgeschieden und als Aetzalkali

Zusammensetzung: $\text{CaO}, 8\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

	Ber.	Gef.
CaO	3,733	3,553
8MoO ₃	74,667	—
18H ₂ O	21,600	21,367

Doppelsalze der Molybdänsäure

Kali-Natrondoppelsalz, $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, gelangte zu diesem Salze bei den Versuchen, die Molybdänsäure darzustellen, stellte, um zu erfahren, ob die dreifachsauren Molybdänsäure durch Basen vertretbares Wasser. Dabei ergab sich Folgendes: Bringt man zu 1 Aeq. kohlensaures Natrium

eichen der Kohlensäure aufgenommen, hält man beim Verdunsten nicht etwa 3 auf 3MoO_3 enthält, sondern die Verdunstung auf $3\text{MoO}_3 + 22\text{HO}$. Aus der Mutterlauge schiesst die einfachsaure $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ an.

Man versetzt $\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 7\text{HO}$, 2 Aeq. kohlensaurem Natron mit Wasser anrührt und unter Umrühren Natron einträgt bis zur Sättigung, Kohlensäure unter Aufbrausen und man erhält eine Lösung, die beim Verdunsten ein schön kristallines Salz liefert, welches die Zusammensetzung $\text{NaO}, \text{MoO}_3 + 2\text{HO}$ besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auffallender Weise, wenn man 1 Aeq.

mit 2 Aeq. kohlensaurem Kali zusammenbringt, so bildet sich nicht ein Salz, in welchem auf 1 NaO 2 KO enthalten sind, sondern das Doppelsalz KO, MoO_3 , welches aus der Mutterlauge ausfällt.

Das Salz der Molybdänsäure ist jenes, auf das ich das Salz $\text{KO}, \text{Mo}_2\text{O}_7$ hingedeutet habe. Es krystallisiert wasserhellen, ziemlich grossen, hexagonalen Rhomboëdren, deren Combinationskanten gegen die Endfläche einer sechsseitigen Pyramide abgeklüftet sind; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche auf; kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich, wird alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dünnen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisiert.

Das geschmolzene Salz löst sich beim Behandeln mit Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft ist dasselbe, welches Delafontaine *) als molybdänsaures Kali von der Zusammensetzung $\text{KO}, \text{MoO}_3 + \text{HO}$ beschreibt. Es stimmt in der Krystallform und in den Eigenschaften vollkommen mit diesem ver-

meintlichen Kalisalze überein. Wie ich bei sauren Kalisalzen angegeben habe, gelingt Zusammenschmelzen gleicher Äquivalente Säure und reinem kohlsaurem Kali ein saures Salz zu erhalten, als das beschrieben wird, wasserfreie, welches erst bei hoher Temperatur schmilzt. Delafontaine hat bei seinem Versuche Wasser bestimmt; dass eine gewisse Menge Wasser den Anhaltspunkt bietet für die Feststellung der Zusammensetzung eines Salzes, ist klar. Stützt man sich auf angewendeten äquivalenten Mengen von Basis und Säure, ist dies keineswegs zuverlässig, besonders wenn man vorher nicht von der vollkommenen Reinheit der Präparate überzeugt hat. Und selbst dann, wenn der Fall, kann man nicht sicher gehen, besonders wenn man, wie die Molybdänsäure, deren Molybdänsäuren beweglich sind und die so mannichfaltige Verbindungen liefern im Stande sind. Es zeigt sich ja bei dem einfachsauren Kalisalze, dass man trotzdem bei gleichen Äquivalenten von Molybdänsäure und kohlsaurem Kali, nicht blos das neutrale Salz erhält, sondern dass aus der Lösung der geschmolzenen Masse eine ziemliche Menge eines anderen sauren Salzes herauskrystallisirt. Dass Delafontaine bei seiner Versuche von Molybdänsäure mit kohlsaurem Kali ein saures Salz erhalten konnte, hat jedenfalls seinen Grund in der Unreinheit des angewendeten kohlsauren Kalis. Ich erhielt eine beträchtliche Menge kohlsaures Natron aus demselben. Ich erhielt auch wirklich dieselbe Verbindung von Molybdänsäure mit einem Gemenge der beiden Salze zusammenschmolz, in Wasser löste und krystallisirte. Ich habe sie auch wiederholt dargestellt von Molybdänsäure in einer Kalilauge, welche im hiesigen Laboratorium zu solchen Zwecken gebraucht wird, denen es auf eine Reinheit derselben nicht ankommt. Die Kalilauge war aus käuflicher, gereinigter Kalilauge stellt und fast zwei Drittel des Alkaligen bestand, wie ich mich überzeugte, aus Natron.

he ziemlich stark mit Soda verfälscht
3. Es ist besonders bei der Darstellung
salze ungemein wichtig, bei der Wahl der
vorsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre
n, weil man sich sonst den größten Täu-
zt sehen kann.

ensetzung des Doppelsalzes ist:



	Ber.	Gef.
KO	10,581	10,221
2NaO	13,929	13,909
3MoO ₃	47,182	—
14HO	28,308	28,149

reie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
.	14,945	14,664	14,471	14,438	14,379
.	19,544	19,313	19,767	19,319	19,486

1 KO, 2NaO, 3MoO₃ verlangt 14,760 p.C. Kali
Natron.

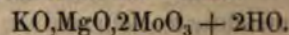
welche die einfachsaure molybdänsäure
mit den einfachsauren Alkalisalzen bildet.

ereits früher auf die Analogie jenes Magnesia-
schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bil-
Doppelsalze, hingewiesen, und führe im Nach-
Nähre darüber an.

saure Kali-Magnesia, $\text{KO}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$.
lung entsteht einfach, wenn man Lösungen
engen der Salze $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ und KO, MoO_3
eim Abdampfen auf dem Wasserbade oder Ver-
wöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Dop-
s. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende,
migen Drusen sich vereinigende Krystalle, die
asser ziemlich langsam, leicht in heissem Wasser
Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mässigen
Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglüh-
r klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Er-
ner weissen Masse von krystallinischem Gefüge
as geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung

mit Wasser schon in der Kälte, schneller in der Wärme, kommen auf.

Die Analyse führte zu der Formel



	Ber.	Gef.
KO	20,924	20,908
MgO	8,885	9,205
2MoO ₃	62,195	—
2HO	7,996	8,226

Zur Bestimmung des Kalis wurde zuerst die Molybdänsäure, auf früher angegebene Weise abgeschieden, da Magnesia von Kali nach bekannter Methode getrennt.

Molybdänsäure Ammonmagnesia, $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$. Dieses, der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzte Salz, wurde auf dieselbe Weise dargestellt, indem man durch Vermischen der Lösungen von MgO, MoO_3 und $\text{NH}_4\text{O}, \text{MoO}_3$ in entsprechendem Verhältniss, Abkochen auf dem Wasserbade oder freiwilliges Verdampfen. Auch erhalten werden durch Versetzen der Lösung des $\text{MgO}, \text{MoO}_3 + 7\text{HO}$ mit Ammon, Abfiltriren von der abgeschiedenen Magnesiahydrate und Krystallisiren lassen. Es tritt in grösseren Krystallen auf, als das Kalidoppelsalz. Es liefert auch leicht lose Krystalle; dieselben haben, wenn man sie sieht, die gleiche Form mit denen der Kalivermischung und sind wahrscheinlich damit isomorph.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, und wenn man es schwachem Glühen aussetzt, das Wasser und das Ammoniak verdunstet, kann durch Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak leicht in Lösung gebracht werden.

Zusammensetzung: $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2\text{MoO}_3 + 2\text{HO}$

	Ber.	Gef.
2MoO ₃	68,628	—
MgO	9,804	9,920
NH ₄ O	12,745	12,575
2HO	8,823	—
	21,568	21,503

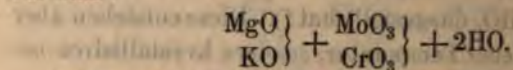
Die Zusammensetzung der eben beschriebenen Salze beweist, dass dieselbe analog ist der Zusammensetzung der Salze, welche die schwefelsäure und chromsäure Alkalien bilden. Nur ist

lsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein die chromsaure Kali-Magnesia auch mit stallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Aeq. uch von der Schwefelsäure bekannt, indem erbindungen, wie $\text{KO}, \text{MnO}, 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ und IO , dargestellt hat *). Diese entstehen aber cher Temperatur, sondern krystallisiren bei Wassergehalt aus ihrer Lösung.

belege für die Analogie zwischen der Molyb- säure und Schwefelsäure zu erhalten, ver- nen Doppelsalzen die Molybdänsäure theil- vefelsäure oder Chromsäure zu substituiren, olgenden Resultaten:

magnesia-Doppelsalz gelang mir eine theil- n der Molybdänsäure durch Schwefelsäure ch Zusammenbringen von Lösungen äquiva- on molybdänsaurer Magnesia und schwefel- de Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse ent- entnt krystallisirten. Beim Vermischen der olybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem illiges Verdunsten oder Abdampfen bis zur erhielt ich ein Salz in bestimmbaren, gleich- ch grossen Krystallen, die schön ausgebildet länsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon Zusammensetzung derselben ist jedoch durch- og jener der oben beschriebenen Doppelsalze, t, nach den bisher erhaltenen analytischen schliessen, eine ganz eigenthümliche zu sein. unten Krystalle sind dieselben, welche ich be- rwähnte bei der Beschreibung der von mir be- e der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon z. Krystalle von ganz derselben Form erhielt ei dem analogen Versuche statt schwefelsaurem msaures Ammon anwendete. Das Nähere über ungen werde ich in einer späteren Abhandlung

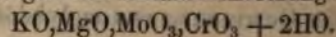
Ich habe oben angegeben, dass mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure Magnesiadoppelsalz nicht gelang; dagegen habe ich Erfolg aufzuweisen mit der Chromsäure; ich erhalte das Salz:



Es ist als molybdänsaure Kali-Magnesia zu betrachten, worin die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure vertreten ist. Ich erhielt dasselbe durch Vermischen äquivalenter Mengen von einfach molybdänsaurem und einfach chromsaurem Kali und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder Abdampfen auf dem Wasserbade. Die Krystalle sind auch sehr klein, unter dem Mikroskop betrachtet, alle gleichartig und scheinen dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, wie die der molybdänsauren Kali-Magnesia. Es zeigt eine hellgelbe Farbe, ähnlich die des neutrale molybdänsauren Kalis. In kaltem und heissem Wasser unlöslich. Bei mässigem Erhitzen verliert es das Wasser, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hellgelben von krystallinischer Structur erstarrt. Das gewöhnliche Salz löst sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser vollkommen auf.

Die Chromsäure wurde bei der Analyse als Chromsäure bestimmt, welches nach vorhergegangener Abscheidung der Molybdänsäure (durch Schwefelammonium und Selenwasserstoff) durch Fällung mit kohlensaurem Baryt von Magnesia und Kali getrennt wurde.

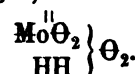
Die Analyse gab die Zusammensetzung:



	Ber.	Gef.
KO	22,953	22,522
MgO	9,746	9,791
MoO ₃	34,115	—
CrO ₃	24,415	24,786
2HO	8,771	8,766

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang bringen, muss man das Aequivalentgewicht des Molybdäns doppeln um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also = 92 setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich spezifische Wärme dieses Metalls. Man begegnet in neuer Zeit vielfach der Annahme, dass das Radical $\text{Mo} =$ sechswerthig sei. Berücksichtigt man die, auf der Bildung solcher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so lässt sich daher erstens die Atomgruppe $\text{Mo}\Theta_2$ als Säureradical annehmen, welches dann, wenn Mo sechswerthig ist, zweiwerthig

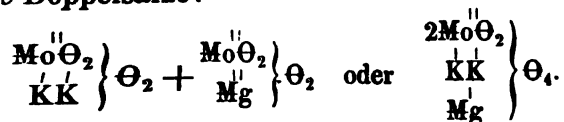
Den einfachsauren Salzen der Molybdänsäure würde ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molybdänsäure zu Grunde liegen, nämlich:



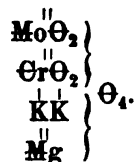
Die neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn allgemein M ein einwerthiges und M ein zweiwerthiges Metall bedeutet:



Die Doppelsalze:



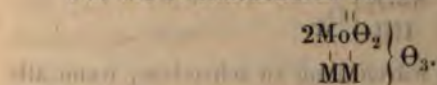
Das Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chromsäure enthält, könnte dann die Formel erhalten:



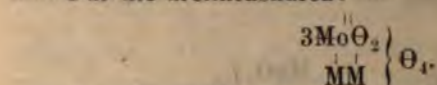
Was nun die mehrfachsauren Salze schon hier und da Andeutungen des Wasserstoffs durch Metalle gemerkt, dass in den zwei-, drei- oder kein weiterer durch Metalle vertreten ist, indem jene bei dem Versuche bringen in mehrere verschiedene Salzen der Zusammensetzung 3MoO_3 selbe. In den achtfachsauren Salzen vertretenes Wasserstoffatom anzunehmen einem Aequivalent Basis die vierfach daraus erhalten werden können. Können zur Anwendung, so zerfallen sie auch

Es lassen sich somit für die verschiedenen sauren Salzen folgende Formeln aufstellen:

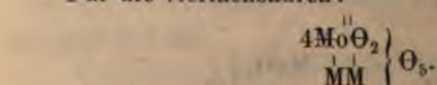
Für die zweifachsauren Salze:



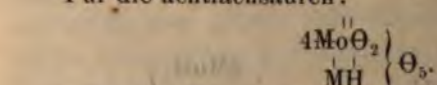
Für die dreifachsauren:



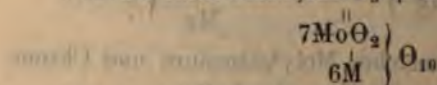
Für die vierfachsauren:



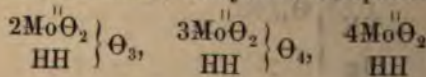
Für die achtfachsauren:



Für die Salze $3\text{MoO}_3, 7\text{MoO}_3 + n\text{H}$



Es wären hiernach, in ähnlicher Weise Kieselsäure, mehrere Poly-Molybdätsäuren bestimmten Anhydride entsprechend



Von diesen würden sich dann die mehrfachsäuren Salze sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron-Doppelsalz beschrieben von Zusammensetzung $\text{KO}, 2\text{NaO}, 3\text{MoO}_3 + 14\text{HO}$. In Ueberstimmung mit dem oben Angeführten, müsste man dafür Formel aufstellen:



In diesem Falle sollten, was die Vertretung des Wasserffs durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Combinationen möglich sein. Damit steht jedoch im Widerspruch auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angegebene Erscheinung, dass, wenn man das Verhältniss von Kali und Natron umkehrt, und auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. Kali nimmt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur der jenes Doppelsalz, welches auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Natron enthält, entsteht, und nebenbei einfachmolybdänsäures Salz gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfachsäuren Salze angegeben, dass darin bei verschiedenen Temperaturen festgerückene Aequivalente Wasser zurückgehalten werden. Welche Rolle dieses Constitutionswasser darin spielt, muss häufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines anderen Atomgewichts des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel W_2O_5 in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt auf den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und Molybdänsäure auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl, bei Beachtung der deutlich erkennbaren Analogie dieser Säure mit der Chromsäure und Schwefelsäure entschieden unzulässig erscheinen. Bei der grossen Aehnlichkeit beider Säuren, was ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre daher angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie für die Molybdänsäure, nämlich WoO_3 , anzunehmen. Uebrigens hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man ihre Salze berücksichtigt an Einfachheit vor der anderen nichts voraus.

Ich bemerke noch, dass es mir gelungen ist, bisher unbekannte, mit den Verbindungen der analog zusammengesetzte Verbindungen der darzustellen, worüber ich das Nähere in einer scheinenden Abhandlung mittheilen werde.

LXX.

Notizen.

1) Ueber Pseudocumol.

Um die Frage über Identität und Tribrommesitylens und Trinitromesitylens entsprechenden Verbindungen des Pseudocumols, suchte R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm.) letzteren darzustellen.

Dabei gelangte er zu dem Resultat, 165—167° siedende Destillat des Steinkohlens wie man nach Beilstein's Angaben Pseudocumol besteht, im Gegentheil bisweilen manchmal sehr wenig, höchstens 10 p.C. sich über die Anwesenheit des Pseudocumols vergewissern, dass man die charakteristische Monobromverbindung darstellt. Denn in Schwefelsäure gehen auch andere Kohlen jenen Siedepunkt ein und deren Sulfos Destillation kein Pseudocumol. Es scheint das reine Pseudocumol aus dessen Monobrom durch Synthese zu bereiten.

Einstweilen beschreibt der Vf. zwei Additionproducts des Pseudocumols, welche dirigenden Mesitylenverbindungen wesentlich

Binitropseudocumol, $C_8H_6(NO_2)_2Br$, durch Pseudocumols in rauchender Salpetersäure, indem Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, sich meist als krystallinisches farbloses Pulver grösseren Nadeln. Schmelzpunkt 214—215°

Bibrompseudocumol, $C_9H_{10}Br_2$. Durch Behandeln der Monobromverbindung mit 1 Aeq. Brom, Waschen der halbflüssigen Masse mit Natronlauge und Krystallisiren aus Weingeist, fällt man zuerst ziemlich viel der Tribromverbindung, hier-
beim Verdunsten der Mutterlauge eine flüssige Verbindung, welche höchst wahrscheinlich das Bibrompseudocumol ist.

2) Bildung des Silbersuperoxyds.

Wenn man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 375) schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch zwei Bunsen'sche Elemente elektrolysiert und dabei als positiven Pol eine Silberplatte anwendet, so bedeckt sich dieselbe sofort mit amorphem schwarzen Silbersuperoxyd. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch das am negativen Pol frei werdende Ozon entsteht, denn wenn an der Silber-
elektrode eine von Platin genommen wurde, bemerkte man starken Ozongeruch. Dasselbe Verhalten zeigt das Silber, wenn es als positive Elektrode für die Zersetzung von schwefelsaurem Natron dient. Ganz anders aber verhält sich Silber zu perschwefelsaurem Kali; dann entsteht kein Superoxyd, sondern Silberoxyd, welches als hellbrauner Schlamm die Flüssigkeit erfüllt.

In einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz belegt sich Silber mit weissem Ferrocyan Silber und in einer Lösung von einfach chromsaurem Kali mit röthlich schwarzem kry-
stallinischen Silberchromat, ganz frei von Superoxyd. Diese Beobachtungen gaben dem Vf. Anlass, das Verhalten noch anderer Metalle unter ähnlichen Umständen zu untersuchen und dabei stellten sich folgende Ergebnisse heraus (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 375).

Platin, als positive Elektrode zweier Bunsen'schen Elemente in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, liefert ein schwarzes Pulver, später wurde die Oberfläche schwarz. Höchst wahrscheinlich PdO_2 , denn es entwickelt mit Salzsäure Chlor, mit verdünnter Kohlensäure.

Thallium giebt sofort Superoxyd, *Thallium* schwarzes Oxyd. *Osmium* (poröses) geht in Osmiumsäure über. Wenn

statt der Säure Natronlauge angewendet wird, so Lösung eine gelbe Farbe an und auf dem negativ schlägt sich Metall nieder. Salpetersäure entfärbt unter Freiwerden von Osmiumsäure.

Ruthenium als Pulver verhält sich in Natronlauge. Die orangegelbe Lösung wird durch Salpetersäure gefällt und es riecht nach Ruthensäure.

Osmium-Iridium unter Natronlauge mit dem Platinpol in Verbindung, wird sogleich zersetzt. Die orangegelbe Lösung wird schwarz gefärbt, zum Beweis auch Ruthensäure enthält. Wenn man den in Natronlauge ungelöst bleibenden Theil des Osm-Irids mit Wasser behandelt, entsteht eine grüne, beim Erhitzen gelbe Lösung und aus dieser fällt Salmiak-Iridiumdoppelsalz.

3) Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxalat galt bis jetzt als in festem Zustande nicht darstellbar, ist es aber E. Divers gelungen, dasselbe krystallin zu erhalten (Phil. Mag. [4] 36, No. 241, p. 125).

Wenn man käufliches kohlensaures Ammoniumoxalat in Ammoniakflüssigkeit behandelt, so löst sich ein Theil auf, der andere hinterbleibt als Skelett in Gestalt einer halbkrySTALLINISCHEN Masse; diese ist das neutrale Ammoniumoxalat. Digerirt man es einige Tage in geschlossener Flasche mit der Ammoniakflüssigkeit und leitet unter Ausschluss der Luft noch einmal Ammoniakgas ein, so löst sich alles auf. Setzt man nun mehr käufliches Sesquicarbonat hinzu und erwärmt ein wenig, so löst sich letzteres auf, die klare Lösung wird beim Abkühlen mit Ammoniak krystallin angefüllt, welche durchsichtig ist und zu erkennen, durch die ganze Flüssigkeit vertheilt. Kieselfluorkalium ähnlich. Durch Schütteln der Flüssigkeit lässt sich die Krystallmasse zusammenhäufen. Man lässt sie aus der Mutterlauge und presst sie aus, so geht sie bei einiger Schnelligkeit in weichen Massen über in derglänzender Krystalle, die sich sehr leicht in etwa 70 Volumen Weingeist lösen, aber über

in Luft sich zersetzen. Dabei verlieren sie ihren Glanz, geben viel Ammoniak und werden anfangs feucht (indem Wasser abgeben), bald aber, namentlich nochmals abgefallen sie zu weissem Pulver des sauren Carbonats. In verschlossenen Gefässen werden sie feucht.

Nach dem Behandeln einer Lösung des Sesquicarbonats mit Ammoniakgas kann man unter Abkühlung das neutrale Carbonat abcheiden lassen.

In geschlossenen Rohr gelinde erhitzt, schmelzen die Substanzen und geben ein halbkrySTALLINISCHES feuchtes Sublimat. Die geschmolzene Masse erstarrt allmählich zu Prismen. Bei der Analyse traf der Vf. besondere Vorkehrungen, um das Salz möglichst schnell abzapfen und den glänzenden Niederschlag in die Wägrohre zu schaffen. Die Ermittlung des Ammoniaks geschah durch Einfallenlassen in einen Ueberlithirter Schwefelsäure und Rücktitrirung mit Soda, der Kohlensäure durch Zersetzen mittelst Salzsäure und Kohlenäure in einem Rohr mit Natronkalk.

Die Analysen ergaben

Kohlensäure .	37,43	38,44	39,84	38,15	39,15
Ammoniak .	28,59	—	28,21	27,85	26,50

Die Formel für $\text{NH}_4\text{C} + \text{H}$ oder $\text{C}(\text{NH}_4)_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verlangt

Kohlensäure	38,60
Ammoniak	29,82
Wasser	31,58

4) Bromsubstitute des Toluols.

Nach Cannizzaro's, dass durch Einwirkung von Brom auf Toluol kein von Benzylbromid freies Brombenzol sei, erklärt Fittig für unrichtig, da er in dasselbe dargestellt habe (Ann. d. Chem. u. Pharm.

Bei der Bereitung des Toluols gut kühlen und diese Vorsichtsmassregel scheint Cannizzaro's gehalten zu haben. Ferner erstarrt das fraktionirte Bromtoluol, auch ohne Fractionirung wiederholt unterworfen zu sein, vollständig.

Wenn Bromtoluol lange Zeit mit Wasser in Berührung bleibt, so wird allmählich noch 1 At. Br auf das Toluol nur unvollständig, denn es bleibt viel Brom in der Flüssigkeit unverändert. Das entstandene Dibromtoluol krystallisirt aus Weingeist in langen farblosen Nadeln, Schmelzpunkt bis 108° und 245° Siedepunkt. In Alkohol wenig, in heissem leicht löslich. Die geistige Kalilösung wird nicht angegriffen. Aus dieser Thatsache folgt, dass die 2 At. Br 2 Moleküle Toluol substituiren = $C_6H_3Br_2 \cdot 2C_6H_5$.

Tribromtoluol konnte bei gewöhnlicher Temperatur nicht gewonnen werden.

Es scheint mit Zunahme der Metakombination des Benzolrest zu Kohlenwasserstoffen, die die Möglichkeit der Bromirung der letzteren zuzunehmen. Benzol nur sehr langsam 1 At. Br aufzunehmen, während Bromtoluol ziemlich schnell in Monobromtoluol übergeht; dagegen verbindet sich Brom zu Dibromxylol und die dreifache Menge Brom zu Tribromxylol, Mesitylen und Pseudocumol. Leichtigkeit 3Br auf.

Berichtigungen

Bd. 105 S. 155 Z. 31 lies C_{10}^*) 12

" 32 " H_{16} 16

" 33 " 18

" 37 " $C_{10}H_{16}$ od

" 157 " 2 v. u. C_6H_5 , C_6H_4

" 158 " 3 v. o. $C_{10}H_{16}$.

Die Formeln sind entnommen der Arbeit von J. A. M. van der Meer, Onderzoek omtrent de aetherische olie van Cicutaria virosa. Groningen. W.

*) C = 12.

REGISTER

BER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1868.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND CIII—CV.



stten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen ::
bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu

A.

- s pectinata*, über die Nadeln ders. (Rochleder) 105, 123.
tit, eine Zuckerart von *Abies pectinata* (v. Dems.) 105, 63.
umsalz, Stassfurter, über die schwefelsaure Magnesia dess. (Grüne-
 berg) 104, 446.
orptionsspectra der Gallenfarbstoffe (Maly) 104, 38.
aphten, Acetylonaphtalin (Berthelot) 105, 18.
amid, Ammoniak und Harnstoff, Einwirkung des übermangansäuren
 alis auf dies. (Wanklyn u. Gamgee) 104, 318.
on, neue Derivate dess. (Simpson) 105, 187.
osacylhydrür (Perkin) 104, 371.
ylonaphtalin s. Acenaphten.
aragdit und Garantin, über dies. (Hermann) 104, 179.
lein, :: Kalihydrat (Claus) 103, 51.
riaansz, A., Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat,
 105, 320.
riani, A., Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten
 urinkuchen, 105, 313.
ivalent s. Atomgewicht.
uletin und Aesculin, über dies. (Rochleder) 104, 388.
ulus Hippocastanum s. Roskastanie.
hynit, Untersuchungen über die Zusammensetzung dess. (Her-
 ann) 105, 321.
er, zur Kenntniss ders. (Girard u. Chapoteaut) 103, 504; über
 e Erzeugnisse der langsamen Verbrennung dess. (Schönbein)
 105, 232.
erarten, salpetrig- und salpetersaure, Reactionen ders. (Chapman
 Smith) 104, 349.
ylbenzoesäure (Fittig u. König) 104, 51.
ylbenzol und Diäthylbenzol, über dies. (v. Dems.) 104, 49.
ylbibenzylamin (Limpricht) 104, 99.
ylenplatinchlorür (Birnbäum) 104, 381.
ylharnstoff, geschwefelter (Hofmann) 104, 80.
ylidenchlorid und Bernsteinsäure (Simpson) 103, 59.
ylidenchlorür, über die Bernsteinsäure aus dems. (v. Dems.) 104, 504.

- Aethylphenylsulfocarbamid* (Hofmann) **104**,
Aethylsalicylhydrür, :: wasserfreier Essigsäure
Aethylsenföl (Hofmann) **104**, 80 u. **105**, 20
tionē nascendi (v. Dems.) **105**, 266; :: Was-
 säure (v. Dems.) **105**, 271; :: Schwefelsäure
 :: Salpetersäure (v. Dems.) **105**, 276.
Aethylsulfocarbamid (v. Dems.) **104**, 80.
Aethylsulfocarbaminsäure, Aethylaminsalz der
Agricaulturchemisches. Abietit (Rochleder)
 stellung (Henneberg) **104**, 506; über die
 Eisenoxyds und der Thonerde in Bodensand
104, 316; über einige Bestandtheile von *F*
104, 491; über die Zusammensetzung des
 Fundorten (Baudrimont) **103**, 505; Einfluß
 Zuckerrüben (Clasen) **105**, 183; Einfluß
 Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohle
 (Cailletet) **105**, 61; vorläufige Notiz über
 Zuckerrüben (Scheibler) **103**, 458; über
 Legumin (Ritthausen) **103**, 65 u. 193;
 Legumin und des Proteinstoffs aus Lupul
 Kochen mit Schwefelsäure (v. Dems.) **103**,
 theile der Blätter der Rosskastanie (Rochleder)
 Kapseln der Rosskastanienfrüchte (v. Dems.)
Akazga, ein Gift von Westafrika (Fraser) **104**,
Albumin, Verhältniss dess. zum Casein (Schönbauer)
Aldehyd-Cyanhydrat (Simpson u. Gantier)
Aldehyde, :: gewöhnlichem Sauerstoff (Schönbauer)
 substituirte Alkohole, über dies. (Beilstein)
Alkalimetalle, Bestimmung ders. in ihren Verbindungen
 Säuren (Kämmerer) **103**, 188.
Alkaloid, über ein neues, als Product der
103, 192.
Alkaloide, :: Salzen des Zinks, Quecksilbers,
 Anwesenheit von Sulfocyanüren (Skey) **104**,
Alkohole, Synthese ders. mittelst gechlorten Alkohols
 substituirte — und Aldehyde, über dies. (Beilstein)
105, 168.
Allait und Melonit, Analyse ders. (Genth) **104**,
Allylharnstoff (Maly) **104**, 419.
Allylsenföl, :: Wasserstoff in *conditione nascendi*
 :: Wasser und Chlorwasserstoffsäure (v. Dems.)
 felsäure (v. Dems.) **105**, 275.
Almandin oder Eisenthongranat, alkalische Reaction
103, 298; aus Nord-Columbien (v. Kobell)
Ameisensäure, eigenthümliche Bildungsweise
105, 240.

- ide der Tetraphosphorsäure (Gladstone) 105, 290.
idobenzonitril (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 300.
ioniak, :: Bleisulfat (Rodwell) 103, 507; über die colorimetrische Probe auf dass. (Bolley) 103, 494; Aufsuchen dess. in thierischen Flüssigkeiten und Verhalten dess. in einigen seiner Verbindungen (Brücke) 104, 478; —, Harnstoff und Acetamid, Einwirkung des bismangansauren Kalis auf dies. (Wanklyn u. Gamgee) 104, 18; arsensaures (Salkowski) 104, 131; überjodsaures (Ramelsberg) 103, 286 u. 104, 434.
moniumantimonfluorid (Marignac) 105, 356.
monium-Mangancyanür (Eaton u. Fittig) 105, 14.
moniumoxyd, krystallisirtes neutrales kohlen-saures (Divers) 105, 478.
oibit, Nickelarsenglanz s. Gersdorffit.
yläther, salpetersaurer, :: Methyloxyd-Natron (Chapman und Smith) 104, 350; salpetrigsaurer, :: Methyloxyd-Natron (v. Doms.) 104, 349.
ylalkohol, Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf dens. Bauer u. Klein) 104, 474.
ylamin, amylsulfocarbaminsaures (Hofmann) 104, 81; :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
ylisopropyl (Schorlemmer) 104, 44.
ylloxyd-Natron, :: salpetersaurem Methyloxyd (Chapman u. Smith) 104, 352.
ylsenöl (Hofmann) 104, 82 u. 105, 261.
alyse. Bestimmung der Alkalimetalle in ihren Verbindungen mit organischen Säuren (Kämmerer) 103, 158; über eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure (Zukowsky) 103, 351; zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung (Siewert) 104, 328; Bestimmung des Stickstoffs und der Phosphorsäure in Düngemitteln (Baudrimont) 103, 256; zur Elementaranalyse (Gintl) 105, 59; ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper (Calberla) 104, 232; Werthbestimmung des Indigo (Leuchs) 105, 107; quantitative Bestimmung des Jods im Harn und verschiedenen Flüssigkeiten (Struve) 105, 424; Bestimmung des Kohlenstoffs in Graphitsorten (Gintl) 104, 189; Kupfer, Fällung dess. durch unterphosphorige Säure (Gibbs) 103, 393; Fällung dess. und des Nickels durch kohlen-saure Alkalien (v. Doms.) 103, 304; Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat (v. Dem.) 103, 395; Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat (Adriaansz) 105, 320; Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern (Chapman) 104, 253; Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen (Otto u. v. Gruber) 104, 58; Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen (Gintl) 105, 114; neue Methode der Bestimmung des Wismuths und über einige arsensaure Salze (Salkowski) 104, 129; s. a. Maassanalyse; Chromometrie; Colorimetrie und Spectralanalyse.

- Andrews, Th., über den Nachweis des Ozons in atmosphärischer Luft, **104**, 55.
- Anhydrit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 305.
- Anilinfarbstoffe, über natürliche (Ziegler) **103**, 63.
- Anisaldehyd, Notiz über dass. (Städeler) **103**, 105.
- Ankum, A. H. van, über das flüchtige Oel und den giftigen Theil der Wurzel von *Cicuta virosa*, **105**, 151.
- Anorthit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 299.
- Anthracen (Berthelot) **105**, 20.
- Antimon, über die Verwendung dess. an Stelle der Retorten hydroelektrischen Zwecken (Böttger) **103**, 311.
- Antimon- und Arsenfluorid, einige Doppelsalze ders. (**105**, 355).
- Antimonoxyfluorid-Fluornatrium (v. Doms.) **105**, 356.
- Antiaris toxicaria, vorläufige Resultate einer chemischen Untersuchung des Milchsaftes aus — (Vry u. Ludwig) **103**, 253.
- Apatit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 301.
- Apatitsandstein der russischen Kreideformation, Vorkommen und Analyse der versteinerten Schwämme in dens. (Kostytschewsky) **105**, 63.
- Apophyllit, über die alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 301.
- Apparate. Polarisations-Saccharimeter von Soleil, Ventilation der Apparate. Anwendung dieser zur Bestimmung des Rohrzuckers (Landolt) **103**, 3.
- Arrow-Root, über das in Basel verkäufliche (Goppelsröder) **105**, 355.
- Arsenfluorid und Antimonfluorid, einige Doppelsalze ders. (**105**, 355).
- Arsensaure Salze, über einige ders. und eine neue Bestimmung des Wismuths (Salkowski) **104**, 129.
- Articulit s. Itacolumit.
- Asparagin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Chapman) **104**, 369.
- Aspidium filix mas, Gerbsäuren daraus (Luck) **103**, 223.
- Atomgewicht des Niobium (Hermann) **103**, 131; des Zirkon (Zschiesche) **104**, 174.
- Atropin, :: Zinn Salz, Zink-Quecksilber und Molybdänsalzen (Skey) **105**, 420; :: Goldsalzen (v. Doms.) **105**, 421.
- Attakolith, Analyse dess. (Blomstrand) **105**, 337.
- Augelith, Analyse dess. (v. Doms.) **105**, 337.
- Aurinkuchen s. Rosolsäure.
- Avignon- oder Gelbbeeren s. Rhamnus-Bereen.
- Azinit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 300.

B.

- rnes, J. B., Verfälschung des weissen Präcipitats, 104, 58.
 ryt, arsensaure (Salkowski) 104, 139; überjodsaure (Ram-
 nelsberg) 103, 286 u. 104, 435.
 rytcölestin, Analyse dess. (Ullik) 104, 190.
 ryum-Doppelcyan-Verbindungen, die Darstellung ders. (Weselsky)
 103, 506.
 ryum-Mangancyanid und Mangancyanür (Eaton u. Fittig) 105, 14.
 udrimont, A., über die Bestimmung der Phosphorsäure und des
 Stickstoffs in Düngemitteln, 103, 256; über die Zusammensetzung
 des Guano von verschiedenen Fundorten, 103, 505.
 uer, A. u. Klein, Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf
 Amylalkohol, 104, 474.
 uer, A. u. Verson, zur Geschichte des Benylens, 104, 94.
 umhauer, H., die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salz-
 lösungen, 104, 449.
 eilstein, F. u. Kuhlberg, über isomere Di- und Trichlortoluole,
 104, 283; über substituirte Alkohole und Aldehyde, 105, 168.
 ell, C. J., zur Kenntniss des Chlorbleis, 105, 188.
 ellamy, F., Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wäs-
 sern, 105, 127.
 ellone vulgar., Untersuchung der Galle dess. (Otto) 104, 503.
 enylen, zur Geschichte dess. (Bauer u. Verson) 104, 94.
 enzoglykolsäure, Einwirkung von Wasserstoff auf dies. (Otto) 104, 502.
 enzol, :: wasserfreier chloriger Säure (Carius) 103, 55.
 enzol- und Toluol-Abkömmlinge (Otto) 105, 49.
 enzoläther, essigsaure, oder essigsaures Bittermandelöl (Beilstein
 u. Kuhlberg) 104, 289.
 enzolderivate, über einige ders. (Lesimple) 103, 364.
 enzolschweflige Säure (Otto) 105, 49.
 enzonitril, nitrirtes (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 299.
 enzotrichlorid (v. Dens.) 104, 295; nitrirtes (v. Dens.) 104, 297.
 enzyläther, über einige neue Nitroderivate ders. (Grimaux) 103, 381.
 enzylalkohol, die Amino dess. (Limpricht) 104, 97.
 enzylamin (v. Dens.) 104, 100.
 enzylchlorid, gechlortes (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 286.
 enzylhydrür, :: wasserfreier Essigsäure (Perkin) 104, 254.
 enzyl-Salicyl-Abkömmlinge (v. Dens.) 104, 375.
 Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure (v. Dens.) 104, 375.
 Benzylsenföl (Hofmann) 105, 262.
 Berlinit, Analyse dess. (Blomstrand) 105, 337.
 Bernhardtit, Tetradymit, Cosalit, Analysen ders. (Genth) 105, 252.
 Bernsteinsäure, Bildung ders. aus Chloräthyliden (Simpson) 104, 236;
 — aus Aethylidenechlorür (v. Dens.) 104, 504; — und Aethyliden-
 chlorid (v. Dens.) 103, 59.

- Bersch, J., über Kobaltchlorür, :: Wasserdungen und :: Wärme (Farbenveränderung oxydul :: Metalloxyden) **104**, 61.
- Berthelot, M., über eine allgemeine Verbindung Wasserstoff zu entziehen und Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlenthe Kohlenwasserstoffen in der Hitze, **105**, 30.
- Beryll (Smaragd), alkalische Reaction dess.
- Bessemer-Flamme, über das Spectrum ders.
- Biacetyltetrachlorchinon (Graebe) **105**, 23.
- Biacetyltetrachlorhydrochinon (v. Doms.) **104**, 21.
- Biäthyl-Trichlorhydrochinon (v. Doms.) **104**, 21.
- Bianylaminchlorid, :: alkalischem überman u. Chapman) **104**, 369.
- Bibenzylamin (Limpricht) **104**, 99.
- Bibromphenylpropionsäure (Glaser) **103**, 31.
- Bichlorbenzyl-Chlorid (Beilstein u. Kuh) **104**, 21.
- Bichlorhydrochinonbisulfosäure (Gräbe) **105**, 28.
- Bichlorsulfobenzid (Otto) **104**, 27.
- Bichlortetraacetoxybenzol (Gräbe) **105**, 28.
- Bickerdike, Darstellung krystallisirter
- Biliflavin (Thudichum) **104**, 217.
- Bilipurpin (v. Doms.) **104**, 216.
- Bilirubin oder Cholephäin (v. Doms.) **104**, 216.
- Ammonium, Kalium, Natrium, Silber, Blei
- Biliverdin (Maly) **104**, 31; s. a. Chlorenchori
- Bioxychinonbisulfosäure (Gräbe) **105**, 28.
- Birnbaum, Aethylen-Platinchlorür, **104**, 21.
- Bittermandelöl-Chlorid (Beilstein u. Kuh) (v. Doms.) **104**, 298.
- Bizio, über das Glykogen, **103**, 319.
- Blausäure s. Cyanwasserstoffsäure.
- Blei, überjodsaures (Rammelsberg) **104**, 21.
- Bleioxyd, arsensaures (Salkowski) **104**, 21.
- Bleisulfat, :: Ammoniak (Rodwell) **103**, 31.
- Blitzähren s. Japanesische —.
- Blomstrand, C. W., über mehrere schwefelhaltige Mineralien, Trolleth, Augelith, Attakolith, Kirrolith, Näsomit), **105**, 337.
- Blut, über die Beschaffenheit dess. nach einer Untersuchung (Buchner) **104**, 338; Einwirkung salp. (Gamble) **105**, 297.
- Blutkörperchen und Malzauszug, :: dem Malz u. s. w. enthaltenen beweglichen
- 105**, 223.

ttger, sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe zu Schwefelwasserstoffgas, 103, 308; Verwendung des Antimons an Stelle der Retortenkohle zu hydroelektrischen Zwecken, 103, 311; sehr geeignete Flüssigkeit zum Verplatiniren von Kupfer, Messing, Neusilber u. dergl., 103, 311; ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbenanstrichs vorzubereiten, 103, 312; Verwendung eines Decoct der Guillaयरinde für physikalische Zwecke, 103, 313; Anfertigung eines ungemein lockeren reinen Chromoxyds, 103, 314; über den Einfluss, welchen gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproducte ausüben, 103, 314; auffallende Verschiedenheit in der Funkenbildung beim Abbrennen sogenannter Japanesischer Blitz- oder Sternnähren, 103, 315; leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen Sauerstoffgases, 103, 316; Vereinfachung des von W. Wernicke erfundenen Verfahrens der Vergoldung des Glases, 103, 413.

olley, Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide, 103, 471; Zinnsalzverfälschung, 103, 472; zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in Seifen, 103, 473; Notiz zur Kenntniss der Curcuma, 103, 474; eine neue Farb-Droge, 103, 478; Braunstein von Romanèche, 103, 478; über einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder, 103, 479; entsteht aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht? 103, 485; über den Vorschlag von J. Fuchs zur Bestimmung der NO_2 und NO in natürlichen Gewässern, 103, 489; über die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman, 103, 494; eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen, 103, 495; über das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden und über das Maass des Luftwechsels in solchen Räumen, 103, 496.

ulangerit, Tetrahedrit, Brochantit, Analysen ders. (Genth) 105, 253. asilichholz und Campecheholz, Spectralreactionen der Abkochungen ders. (Reynolds) 105, 359.

unstein von Romanèche (Bolley) 103, 478; s. a. Mangansuperoxyd. ochantit, Tetrahedrit und Boulangerit, Analysen ders. (Genth) 105, 253.

om und Jod, Bestimmung ders. s. Chlor.

omtolan (Limpricht u. Schwanert) 105, 54.

omtoluolverbindungen (Fittig) 105, 479.

omtoluylen (Limpricht u. Schwanert) 105, 52.

omzimmersäuren, zwei isomere (Glaser) 103, 182.

ucin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.

ücke, E., über das Aufsuchen von Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten dess. in einigen seiner Verbindungen, 104, 478.

- Brunnenwasser*, Bestimmung stickstoffhaltiger Materien in dems. (Wanklyn) 103, 58; s. a. *Trinkwasser*.
 Brush, G. J., über *Sussexit*, 105, 319.
 Buchner, A., über die Beschaffenheit des Bluts nach einer Vergiftung mit Blausäure, 104, 338; chemische Untersuchung des Wassers der Schwefelquelle zu Oberdorf im Algäu, 104, 360; neue Beobachtung der Bildung von Schwefelarsen in der Leiche einer mit arseniger Säure Vergifteten, 104, 366.
 Bunsen, R., über das *Rhodium*, 105, 350.
 Burton, Analysen von *Enargit*, *Jamesonit* und *Tetradrit*, 105, 5.

C.

- Cadmium*, überjodsaures (*Rammelsberg*) 104, 438.
Cadmiumoxyd, arsensaures (*Salkowski*) 104, 164.
Cäsium, Rubidium, Kalium und Thallium, Beiträge zur Isomerie ders. (*Werther*) 104, 178.
 Cailletet, L., Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen, 105, 61.
Calaverit, Analyse dess. (*Genth*) 105, 250.
 Calberla, E., ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper, 104, 232.
Calcium-Manganeyanür (*Eaton* u. *Fittig*) 105, 14.
Campecheholz und *Brasilienholz*, Spectralreactionen der Abkochungen ders. (*Reynolds*) 105, 359.
Campher, Zersetzung dess. durch Chlorzink (*Fittig*, *Köbrich* u. *Zilke*) 105, 41; zur Kenntniss dess. (*Malin*) 105, 396; — und *Terpentinöl*, Einwirkung der unterchlorigen Säure auf dies. (*Wheeler*) 105, 46.
Camphersäure, Zersetzung ders. durch Aetzkali (*Hlasiwetz* u. *Grabowski*) 105, 400.
Capronitril (*Hofmann*) 103, 265.
Capronsäure, Synthese ders. (*Wanklyn* u. *Shenk*) 104, 320.
Caprytalkohol, über dens. aus *Ricinusöl* (*Schorlemmer*) 105, 186.
 Carius, Benzol und wasserfreie chlorige Säure, 103, 55.
Casein, Verhältniss des Albumins zu dems. (*Schwarzenbach*) 105, 57; :: alkalischem übermangansauren Kali (*Wanklyn* u. *Chapman*) 104, 369; — und *Amylum*, dialytische Lösung ders. (*Müller*) 103, 49; s. a. *Pflanzencasein* und *Legumin*.
Catechin (*Hlasiwetz*) 105, 370.
Catechu und *Catechugerbsäure*, über dies. (*Löwe*) 105, 75.
Catechugerbsäure, :: verdünnter Schwefelsäure (v. *Dems.*) 105, 55.
Catechusäure, Darstellung und Zusammensetzung ders. (v. *Dems.*) 105, 32.
 Cech, neue Bildungsweise der *Viridinsäure*, 103, 62.
Cellulose, Darstellung ders. (*Henneberg*) 104, 506.

- er*, zur Kenntniss dess. (Wöhler) 104, 185.
croxydulchlorür (v. Dems.) 104, 186.
ettraria islandica s. Flechten.
hamäleon s. übermangansaures Kali.
Chapman, E., Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern, 104, 253.
Chapman u. Smith, Reactionen der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten, 104, 349; s. a. Wanklyn.
Chathamit, Zusammensetzung dess. vom Andreasberg und über das Auffinden von Nickel und Kobalt in Erzen (v. Kobell) 104, 310.
Chinagerbsäure, über dies. (Rembold) 103, 217.
Chinaroth (v. Dems.) 103, 217.
Chinin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369; :: Zinksalz (Skey) 105, 420; :: Platinsalz und Wolframsalz (v. Dems.) 105, 421.
Chinon, gechlortes (Gräbe) 105, 22.
Chinongruppe, über dies. (v. Dems.) 105, 22.
Chlor, Brom, Jod, zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode zur Bestimmung ders. (Siewert) 104, 328.
Chloräthyliden, Bildung von Bernsteinsäure aus dems. (Simpson) 104, 236.
Chlorammonium, KCl und NaCl, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 103, 119.
Chloranil (Gräbe) 105, 22; Bemerkungen über dass. (Erdmann) 105, 22.
Chloranilin, Zersetzungsproduct dess. (Stenhouse) 104, 378.
Chloranilsäure Erdmann's (Gräbe) 105, 26.
Chlorbenzolschweflige Säure, :: Natriumamalgam (Lindow u. Otto) 105, 423.
Chlorblei, zur Kenntniss dess. (Cortier Bell) 105, 188.
Chlorcyan, Einwirkung dess. auf Zinkäthyl (Gal) 103, 187.
Chloressigäther, :: Kaliumeisencyanür (Loew) 105, 192.
Chlorhydranil (Stenhouse) 104, 379.
Chlorige Säure und Benzol (Carius) 103, 55.
Chlorjodäthylen, Umwandlung dess. in Glykol (Simpson) 105, 381.
Chlorkalium, Chlornatrium, NH_4Cl , Löslichkeitsverhältnisse ders. (von Hauer) 103, 119.
Chlorkalk, Untersuchung dess. (Kolb) 104, 246.
Chlornatrium, KCl und NH_4Cl , Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) 103, 119.
Chlorochlorin oder Biliverdin, Darstellung dess. (Thudichum) 104, 214; Verbindungen dess. (v. Dems.) 104, 220.
Chlorverbindungen, organische, Umwandlungen ders. in Jodverbindungen (Lieben) 104, 59.
Chlorzink-Ammoniak (Divers) 105, 316.
Cholephäin s. Bilirubin.

- Cholepyrrhin* (Maly) 104, 29; Oxydationsprodukt 104, 39.
- Chromeisensteine*, Analyse ders. (Couet) 105, 255.
- Chromometrie* der Oberflächenfarben (Müller) 104.
- Chromoxyd*, Darstellung eines lockeren reinen (Böcher) 103, 351.
- Chromsäure*, über eine jodometrische Bestimmung (Böcher) 103, 351.
- Chrysorhammin* (Stein) 105, 98.
- Church, A. H., Zusammensetzung des Ostroliths des Cornwallits, 105, 191.
- Chydenius, J., über Hexyl-Pseudoharnstoff, 103.
- Cicuta virosa*, über das ätherische Oel und den giftigen Wurzel dess. (v. Ankum) 105, 151.
- Cinchonin*, :: alkalischem übermangansauren Kali (Chapman) 104, 369.
- Cladonia rangiferina* s. Flechten.
- Clarke, F. W., neues Verfahren bei Mineralanalysen.
- Clasen, W. L., über die Einwirkung des Wassers auf neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker, 103, 49; der Kalidüngung auf Zuckerrüben, 105, 183.
- Claus, A., Acrolein, :: Kalihydrat, 103, 51; zu Oxalsäure, 103, 54; Reduction der Oxalsäure, 104.
- Clouet, über die Chromeisensteine, 105, 255.
- Codein*, :: alkalischem übermangansauren Kali (Chapman) 104, 369.
- Colorimetrische Ammoniakprobe* Chapman's, 103, 494; s. a. Chromometrie.
- Columbit*, Vorkommen dess. im Wolfram (Phipps) 105, 255.
- Columbite*, über die Zusammensetzung ders., sowie der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium (Hermann) 103, 127.
- Coumarin*, über dass. (Hesse) 105, 417.
- Conglutin* (Ritthausen) 103, 234.
- Conin*, :: Quecksilber (Skey) 105, 420.
- Constitution*, chemische, und Krystallform, Zusammenfassung 103, 385.
- Cornwallit*, Analyse dess. (Church) 105, 191.
- Corticinsäure* (Siewert) 104, 126.
- Cosalit*, Bernhardtit, Tetradymit, Analysen ders. (Göppert) 105, 255.
- Craft, H., über einige Palladium-Verbindungen, 103, 351.
- Cumarin* und dessen Homologen (Perkin) 104, 37.
- Curcuma*, zur Kenntniss ders. (Bolley) 103, 474.
- Cyan*, über die Bildung dess. (de Romilly) 103.
- Cyanäther*, Isomerie ders. (Gautier) 105, 184.
- Cyanäthyl* (Hofmann) 103, 263.
- Cyanamyl* (v. Doms.) 103, 264.

- Cyanmel* alle, gepaarte, zur Kenntniss der Verbindungen ders. mit Ammonia (Gintl) 104, 85.
Cyanph yl (Hofmann) 103, 259.
Cyansüb er, :: Schwefelchlorür (Schneider) 104, 83.
Cyanwas serstoffsäure, über eine neue Basis, welche sich aus ders. gewinnt (Gautier) 105, 62.
Cyanwas serstoff-Aldehyd (Simpson u. Gautier) 103, 61.
Cymen erthelot) 105, 15.

D.

- Damm* harzlösung, :: Rhodanquecksilber (Büttger) 103, 315.
Dana Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution, 103, 385.
Danbr e, über die Meteoriten, 105, 6.
Dekacr lsäure (Siewert) 104, 121.
Delaf o staine, M., molybdänsäure Salze und Fluoxymolybdate, 104, 423.
Diäthyl benzol und Aethylbenzol, über dies. (Fittig u. König) 104, 49.
Diäthyl tharnstoff, geschwefelter (Hofmann) 104, 75 u. 80.
Diäthyl en, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 179.
Diäthyl sulfocarbamid (Hofmann) 104, 78; — oder der geschwefelte
Diäthyl tharnstoff (v. Dema.) 104, 80.
Diäthyl en, über eine Synthese dess. (Lippmann u. Longuinine) 104, 224.
Dialyl en, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 181.
Dialyse — Dialytische Lösung von Casein und Amylum (Müller) 103, 49.
Diamyl amin und Triamylamin (Silva) 103, 255.
Diamyl en, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 180.
Diamyl sulfocarbamid (Hofmann) 104, 82.
Diazot isulfotoluolhydrür (Otto u. v. Gruber) 104, 102.
Dibron gallussäure (Grimaux) 104, 228.
Dibuty lphloroglucin (Grabowski) 103, 227.
Dichlor anilin (Lesimple) 103, 369.
Dichlor hydrin des 4atomigen Terpen-Alkohols (Wheeler) 105, 47.
Di- Trichlortoluole, über isomere (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 283.
Diospyr yl (Schorlemmer) 104, 43.
Diph thartramid, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. C. H. Spmn) 104, 369.
Diphenyl monochlorid (Roscoe) 104, 433.
Divan s, E., Chlorzink-Ammoniak, 105, 316; krystallisirtes neutrales
Dive nsäures Ammoniumoxyd, 105, 478.
Dob el, H., Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl, 104, 443.
Dre sel, E., Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure, 105, 312.

- Düngemittel*, Bestimmung der Phosphorsäure und d.
(Baudrimont) **103**, 256.
Düngung, Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrübe.
Duppa s. Perkin.
Dusart, L., zur Kenntniss der Phenole, **104**, 223.

E.

- Eaton, J. H. u. Fittig, die Cyanverbindungen.
Eichenphlobaphen (Grabowski) **105**, 387.
Eichenroth (v. Doms.) **105**, 385.
Einfachchlor-Campher (Wheeler) **105**, 310.
Einfachschwefelkobalt (Hiortdahl) **103**, 318.
Eisenhohöfen, Jod- und Salzgehalt des Gichtst.
104, 186.
Eisennickelsulfuret, Analyse dess. (Igelström).
Eisenoxyd, überjodsaures (Rammelsberg) **104**,
absorbirende Kraft ders. in Bodenarten (Warri-
Eisenoxydhydrate, die natürlichen (Rodman) **104**,
Eisenoxydul, schwefelsaures, über die Einwirk-
dass. (Stolba) **104**, 467.
Eisenthongranat s. Almandin.
Einweiss, :: alkalischem übermangansauren Kali
man) **104**, 369.
Ekman, F. L., Nullabergart Schwedens, **105**, 30.
Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper, ein
berla) **104**, 232; (Gintl) **105**, 59.
Ellagsäure, Bildung ders. aus Gallussäure (Löw-
Ellis, E. T., technische Verwendung des Kryol-
Enargit, Jamesonit und Tetrahedrit, Analysen d-
Epidot vom Matterhorn bei Zermatt, alkalische
gott) **103**, 292.
Epiphanit, Analyse dess. (Igelström) **104**, 463.
Erdmann, O. L., Bemerkung über Chloranil, **104**,
Esche s. *Fraxinus excelsior*.
Essigsäure, wasserfreie, :: Hydrüren (Perkin).
Eulenburg, A., zur Frage über die Bildun-
Leber, **103**, 108.
Eulysin (Siewert) **104**, 121.
Euthiochronsäure (Gräbe) **105**, 28.
Explosive Gemenge, Bereitung ders. (Pool) **104**,
Evernia jubata s. Flechten.

F.

- achingen'sche Mineralquelle*, Untersuchung ders. (Fresenius) 103, 425.
arben und Farbstoffe. Natürliche Anilinfarbstoffe (Ziegler) 103, 63;
 Catechu- und Catechugerbsäure (Löwe) 103, 75; Chinarothe (Rembold) 103, 217; eine neue Farbdroge (Bolley) 103, 478; Filixrothe (Malin) 103, 222; über die Gallenfarbstoffe (Maly) 103, 254 u. 104, 28; (Thudichum) 104, 193; zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente (Jaffe) 104, 401; Hatchettsbraun (Reindel) 103, 166; Ratanhiarothe (Grabowski) 103, 220; Farbstoffe der Rhamnusbeeren (Stein) 105, 97; das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz (Fresenius) 103, 86; Spectralreactionen einiger Farbstofflösungen (Rothholz-, Campecheholz-, Brasilienholz-Abkochungen) (Reynolds) 105, 360.
arine, Analyse ders. (Landolt) 103, 34.
ett, zur quantitativen Bestimmung dess. in Seifen (Bolley) 103, 473.
ettalkohole, Darstellung ders. aus ihren Anfangsgliedern (Linne-
 mann) 104, 51.
ilixgerbsäure (Malin) 103, 221.
ilixroth (v. Dems.) 103, 222.
ilixsäure (Grabowski) 103, 224.
ülriren, Anwendung von Sand und Glas zu dems. bei quantitativen
 Analysen (Gibbs) 103, 395.
ischgalle, zur Kenntniss ders. (Otto) 104, 503.
ittig, R., Pseudocumol, 105, 476; Bromsubstitute des Tolnols,
 105, 479; s. a. Eaton.
ittig, R. u. König, Aethyl- und Diäthylbenzol, 104, 49.
ittig, Köbrich u. Zilke, Zersetzung des Camphers durch Chlor-
 zink, 105, 41.
lanmenspectra kohlenstoffhaltiger Gase (Lielegg) 103, 507; — der
 Bessemerflamme (Watts) 104, 420.
lechten, (*Cetraria islandica*, *Cladonia rangiferina* und *Evernia jubata*)
 Anwendung ders. zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist
 (Stenberg) 104, 441.
leischer, das Thionessal, 104, 46.
luoren, ein neuer krystallisirbarer Kohlenwasserstoff (Berthelot)
 105, 17.
luoreszenzanalyse und über eine fluorescirende Substanz aus dem
 Kubaholze (Goppelsröder) 104, 10.
luorit, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 304.
luormanganige Säure (Nickles) 105, 9.
luoxymolybdate und molybdänsaure Salze (Delafontaine) 104, 423.
orbes, D., Mineralanalysen, Gold und Polytellit, 104, 61.
ormeln, typische und empirische, in der Mineralogie (v. Kobell)
 103, 159.
oster s. Matthiessen.

- Frankland, E., Verbrennung von Wasserstoff und hohem Druck, **105**, 189.
 Frankland, E. u. Armstrong, Analyse der Trinitrotoluol, **104**, 41.
Fraxinus excelsior, einige Bestandtheile ders. (Gintl) **103**, 41.
 Fresenius, R., das Rothholz aus den Fabriken der chemischen Industrie in Mainz, **103**, 86; chemische Mineralquelle zu Niederselters, **103**, 321; die Fachingen, **103**, 425.
 Fritzsche, J., Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe, **103**, 425.

G.

- Gal, H., Einwirkung des Chlors auf Zinkäthyl, **104**, 401.
 Gallenfarbstoffe (Maly) **103**, 254 u. **104**, 23; (Thud) Absorptionsspectra ders. (Maly) **104**, 38.
 Gallenpigmente und Harnpigmente, Beitrag zur Kenntniss ders. (Maly) **104**, 401.
 Gallussäure, Bildung von Ellagsäure aus ders. (Löw) **104**, 401; — und P. der Gerbsäure des Sumachs? (Bolley) **103**, 485.
 Gamgee, A., Einwirkung salpetrigsaurer Salze auf Aethylen, **104**, 287; s. a. Wanklyn.
 Garantin und Aethylen, ein eigenthümliches Gas, **104**, 179.
 Gase, Absorption ders. durch Metalle (Graham) **104**, 401.
 Gauthier, Verbindungen des Siliciums, **104**, 60.
 Gautier, A., über eine neue Basis, welche sich aus der Gerbsäure darstellen lässt, **105**, 62; Isomerie ders. **105**, 184; neue Nitrile der Fettsäurereihe, **105**, 413; s. a. Wanklyn.
 Geibel u. Ruff, ein dem Aethylen entsprechender Körper, **104**, 507.
 Gelatine, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn) **104**, 369.
 Genth, F. A., Analyse einer Anzahl nordamerikanischer Mineralquellen, **105**, 248.
 Gerbsäure aus *Aspidium filix mas* (Luck) **103**, 223; aus der Wurzelrinde (Rembold) **103**, 229; aus der Rinde des Sumachs (Bowski) **105**, 385; des Sumachs, entsteht aus ders. oder nicht? (Bolley) **103**, 485.
 Gerbsäuren, einige (Rembold) **103**, 217; —, Glucose und Harze, Beziehungen ders. (Hlasiwetz) **105**, 62.
 Gersdorffit, (Amoibit, Nickelarsenglanz), Analyse ders. (Gintl) **104**, 466.
 Gibbs, W., Beiträge zur analytischen Chemie, **103**, 425.

- ichtstaub der Eisenhohöfen, über den Salz- und Jodgehalt ders.
 (Leuchs) 104, 186.
 Gintl, W. Fr., Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter
 Cyanmetalle mit Ammoniak, 104, 85; zur Bestimmung des Kohlen-
 stoffgehalts der Graphitsorten, 104, 189; einige Bestandtheile von
Fraxinus excelsior, 104, 491; zur Elementaranalyse, 105, 59; Be-
 stimmung des Schwefelgehalts im Roheisen, 105, 114.
 Girard u. Chapoteaut, zur Kenntniss der Aether, 103, 504.
 Gladstone, die Amide der Pyrophosphorsäure, 104, 347; — der
 Tetraphosphorsäure, 105, 290.
 —, über eine Vereinfachung des von Herrn W. Wernicke erfun-
 denen Verfahrens der Vergoldung dess. (Böttger) 103, 413.
 Glaser, C., über Derivate der Zimmtsäure, 103, 182.
 Glucose, Gerbsäuren, Phlobaphene und Harze, über die Beziehungen
 (Hlasiwetz) 105, 360.
 —, das Zersetzungsproduct der Glutaminsäure durch salpetrige
 Säure (Hlasiwetz) 103, 239.
 Gmelin, (Bizio) 103, 319.
 Gold, aus Harnsäure (Strecker) 104, 506.
 104, Chlorjodäthylen (Simpson) 105, 384.
 —, Constitution ders. (Perkin u. Duppa) 104, 406.
 —, —, Iedererit (Marsh) 105, 56.
 —, Analyse dess. vom Clogau-Quarzgang No. 2 in Wales (Forbes)
 61.
 —, elrod, Fr., fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze
 über Fluorescenzanalyse, 104, 10; Beschwerung der Seide, 105,
 über das in Basel verkäufliche Arrow-Root, 105, 121; Giftig-
 gefärbter Oblaten, 105, 121; Analyse des gepressten Torfs aus
 Schweiz, 105, 120; Gehalt einer gypreichen Quelle auf dem
 Gute Dülrenberg, 105, 120; Analyse des Melopsit, 105, 126.
 abowski, A., Ratanhiagerbsäure, 103, 219; Filixsäure, 103, 224;
 Gerbsäure der Eichenrinde, 105, 385; s. a. Hlasiwetz.
 äbe, Chinongruppe, 105, 22.
 aham, Th., Verschlucken der Gase durch Metalle, 105, 293.
 ammatit, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 303.
 amalgerbsäure (Rembold) 103, 230.
 anawurzelrinde, Gerbsäure aus ders. (v. Dems.) 103, 229.
 anil, Zersetzung dess. durch Wasser (Haushofer) 103, 121.
 Graphitsorten, zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in dens. (Gintl)
 104, 189.
 Grimaux, E., einige neue Nitroderivate der Benzyläther, 103, 381;
 Bromderivate der Gallussäure, 104, 227.
 Gruber, v. s. Otto.
 Grüneberg, H., über die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter
 Abraumsalzes (Kieserit), 104, 446.
 Guanidin, zur Kenntniss dess. (Hofmann) 105, 242.

- Guano*, Zusammensetzung dess. von verschiedenen
drimont) 103, 505.
Guillayrinde, Verwendung des Decocts ders. für ph
(Böttger) 103, 313.
Gunning, J. W., zur Kenntniss des Thalliums, 104,
gehalt des Steinkohlenleuchtgases, 105, 383.

H.

- Hämatit*, alkalische Reaction dess. (Kengott) 104,
Harn, Bestimmung des Jods in dems. und quantitat
Jods in verschiedenen Flüssigkeiten (Struve)
Harnfarbstoff, chemische Untersuchungen über de
104, 257.
Harnpigmente und Gallenpigmente, ein Beitrag
(Jaffe) 104, 401,
Harnsäure, :: Mangansuperoxyd in der Wärme (W
:: alkalischem übermangansauren Kali (Wan
104, 369.
Harnstoff, zur Darstellung dess. (Williams) 104,
dung dess. (Kolbe) 105, 313; :: übermangansa
klyn u. Chapman) 104, 369; —, Ammoniak u
wirkung des übermangansauren Kalis auf die
Gamgee) 104, 318.
Harroger Mineralwasser, Analyse dess. (Musprat
Harze, über den Einfluss ders. auf das Zersetzungspro
quecksilbers (Böttger) 103, 314; —, Phlobaphen
Glucoside, über die Beziehungen ders. (Hlasiwet
Hatchettsbraun, über dass. und über ein Trinatrium
(Reindel) 103, 166.
Hauer, K. Ritter v., Löslichkeitsverhältnisse isom
ihrer Gemische, 103, 114.
Haushofer, K., Thomsonit von der Seisser Alpe
setzung des Granits durch Wasser, 103, 121.
Heintzel, C., über das Triamidophenol, 104, 354.
Hemipinsäure, Wirkung der Chlor- und Jodwasserst
(Matthiessen u. Foster) 105, 278.
Henneberg, W., Darstellung der Cellulose, 104, 50
Hermann, R., Zusammensetzung der Columbite, so
stellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilm
Untersuchungen über die Tantalite, 103, 416; Achta
tin, ein eigenthümliches Gestein, 104, 179; Untersu
Zusammensetzung des Aeschynits, 105, 321; Zuss
Tschewkinits von der Küste Coromandel, 105, 332.
Herrmann, C., Kalium-Cadmiumeisencyanfir, 104, 5
Hesse, O., Conchinin, 105, 417.

- Hessit* und *Petzit*, Analysen ders. (Genth) 105, 248.
Hexachlorchinhydron (Gräbe) 105, 25.
Hexyl-Pseudoharnstoff (Chydenius) 103, 63.
Hinterberger, F. s. Hlasiwetz.
Hiortdahl, Th., Einfachschwefelkobalt, 103, 318; Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg, 105, 256.
Hippursäure, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
Hlasiwetz, H., Hydrokaffeesäure und Hydrocumarsäure, 103, 41; Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze, 105, 360.
Hlasiwetz, H. u. Grabowski, Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali, 105, 400.
Hlasiwetz, H. u. Hinterberger, Zersetzung des Terpentinöls bei der Glühhitze, 103, 316.
Hofmann, A. W., zur Kenntniss des Methylaldehyds, 103, 246; eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile, 103, 257; Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen, 104, 65; Menaphtylamin, 104, 487; Isomeren in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether, 104, 75; über die dem Senföl entsprechenden Isomeren des Schwefelcyanwasserstoffäthers, 105, 257; Zusammensetzung des Wasserstoffhyperulfids, 104, 250; zur Kenntniss des Guanidins, 105, 242.
Holmesit, über die alkalische Reaction dess. (Kennigott) 103, 291.
Hornfisch s. *Bellone vulg.*
How, ein neues Mineral, Silicoborocalcit, 104, 445.
Hydransculin (Rochleder) 104, 389.
 β -*Hydrochinonbisulfosäure* (Gräbe) 105, 29.
Hydrochloranilsäure (v. Dems.) 105, 26.
Hydrocumarsäure und *Hydrokaffeesäure* (Hlasiwetz) 103, 41.
Hydrokaffeesäure und *Hydrocumarsäure* (v. Dems.) 103, 41.
Hydrophoronyl- oder *Oxycamphinsäure* (Wheeler) 105, 47.
Hydrüre, :: wasserfreier Essigsäure (Perkin) 104, 254.
Hyperit, *Ichthyosaurusreste* und *Sphärosiderit*, Analysen ders. (Lindström) 105, 318.

J.

- Jaffe, M., ein Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente, 104, 401.
Jamesonit, *Tetrahedrit* und *Enargit*, Analysen ders. (Burton) 105, 58.
Japanische Blitz- oder Sternnähren, über eine auffallende Verschiedenheit in der Funkenbildung ders. beim Abbrönnen (Böttger) 103, 315.
Ichthyosaurusreste, *Hyperit* und *Sphärosiderit*, Analysen ders. (Lindström) 105, 318.
Igelström, Analyse von *Epiphanit*, *Eisennickelsulfuret* und *Gersdorffit*, 104, 463.

- Jessen, C., Bestandtheile und Zerlegung der *Silmenige Säure*, Darstellung ders. aus dem (Hermann) **103**, 135 u. 146.
- Indigo*, Werthbestimmung dess. (Leuchs) **103**, 147.
- Invertzucker*, Bestimmung dess. mittelst des Polarisationsapparates (Landolt) **103**, 3.
- Jod*, quantitative Bestimmung dess. im Harn und Urin (Struve) **105**, 424; — und Brom, Bestimmung (Struve) **105**, 424.
- Jod- und Salzgehalt des Gichtstaubs der Harnsteine* (Struve) **104**, 186.
- Jones, B., Löslichkeit des Xanthins in verdünnter *Isodulcitsäure* (Malin) **105**, 393.
- Isomerie*, Untersuchungen über dies. (Oppenheimer) **104**, 398.
- Isophloretinsäure* (Rochleder) **104**, 398.
- Isophloridzin* (v. Doms.) **104**, 397.
- Itacolumit* (Articulit), Versuche mit dems. (Wernicke) **104**, 397.
- Ittnerit*, alkalische Reaction dess. (König) **104**, 397.

K.

- Kämmerer, H., Bestimmung der Alkalimetalle mit organischen Säuren, **103**, 188.
- Kaffeesäure*, Darstellung ders. (Hlasiwetz) **103**, 188.
- Kali* in alkalischen Lösungen, eine in technischer Hinsicht verwendbare Bestimmungsmethode dess. (Bolander) **103**, 188.
- Kali* saures, Bildung dess. im Nordwesten von Norwegen (v. Hauer) **103**, 118; überjodsaures (Rammelsberg) **103**, 118; übermangansaures s. übermangansaures *Kali*.
- Kalium*, über saures äpfelsaures (Kämmerer) **104**, 178.
- Kalium* und Rubidium, Beiträge zur Isolirung (Kämmerer) **104**, 178.
- Kaliumantimonfluorid* (Marignac) **105**, 356.
- Kaliumarsenfluorid* (v. Doms.) **105**, 357.
- Kaliumarsenoxyfluorid* (v. Doms.) **105**, 357.
- Kalium-Cadmiumeisencyanür* (Hermann) **104**, 369.
- Kaliumeisencyanür*, :: alkalischem übermangansaurem *Kali* (Chapman) **104**, 369; :: Chloressigäthe (Chapman) **104**, 369.
- Kalium-Mangencyanid* (Eaton u. Fittig) **104**, 369.
- Kalium-Mangencyanür* (v. Doms.) **105**, 12.
- Kaliumniobfluorid*, Zusammensetzung dess. (Hlasiwetz) **104**, 64.
- Kalium-Palladiumchlorid* (Croft) **104**, 64.
- Kaliumpropylenplatinchlorür* (Birnbäum) **104**, 64.
- Kaliumtetrachlorhydrochinon* (Gräbe) **105**, 24.
- Kalk*, arsensaure (Salkowski) **104**, 154; über saures *Kali* (Salkowski) **104**, 436.

- Kalkthongranat*, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 297.
 Kenngott, A., alkalische Reaction einiger Minerale, 103, 289.
Ketone aus $C_nH_{2n+1}Br$ (Linnemann) 103, 186.
Kieselfluorcalcium (Preis) 103, 410.
Kieselfluorkalium, Studien über dass. (Stolba) 103, 396; :: Salmiak beim Erhitzen (v. Dems.) 103, 404; :: Magnesia beim Kochen (v. Dems.) 103, 406; :: kohlensaurer Kalkerde beim Kochen (v. Dems.) 103, 408.
Kieselsäure, neue krystallisirte Modification ders. (vom Rath) 104, 459.
Kieserit, über die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Grüneberg) 104, 446.
Kyrtolith, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleit, Svanbergit, Westanit, Näsumit, Analysen ders. (Blomstrand) 105, 337.
 Klein, E. s. Bauer.
Knochenkohle, über die bei der Zuckerraffinirung angewandte (Wallace) 105, 314.
 Knowlton, W. J., Kyrtolith, ein neues Mineral, 103, 445.
Kobalt und Nickel, Auffindung ders. in Erzen und den Chathamit vom Andreasberg am Harz (v. Kobell) 104, 310.
Kobaltamine, einige ders. (Mills) 105, 344.
Kobaltchlorür, :: Wasser und die Farbenveränderungen der Kobaltoxydulverbindungen in der Wärme (Bersch) 103, 252.
Kobaltoxydul, :: Metalloxyden (v. Dems.) 104, 61.
Kobaltoxydulverbindungen, Farbenveränderungen ders. in der Wärme, Kobaltchlorür, :: Wasser (v. Dems.) 103, 252.
Kobaltsalze, Reagens für dies. (Tyro) 104, 57.
 Kobell, F. v., typische und empirische Formeln der Mineralogie, 103, 159; Auffinden von Nickel und Kobalt in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz, 104, 310; krystallisirter Spessartin von Aschaffenburg und über eine dichte Varietät von Pfisch, 105, 195; Almandin aus Nord-Columbien, 105, 197.
 Köbrich, A. s. Fittig.
 König, J. s. Fittig.
Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhmen, Analyse dess. (Müller) 104, 508.
Kohlensäure, Zersetzung ders. durch die Pflanzen unter dem Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen (Caillaetet) 105, 61; Reduction ders. zu Oxalsäure (Drechsel) 105, 312.
Kohlenstoff, Bestimmung dess. in Graphitsorten (Gintl) 104, 189.
Kohlenwasserstoff, ein neuer dem Aethylen entsprechender (Geibel u. Ruff) 104, 507.
Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} (Schorlemmer) 104, 43; der Reihe C_nH_{2n+2} (v. Dems.) 105, 280; aus dem Steinkohlentheer (Berthelot) 105, 15; Mittheilungen über dies. (Fritzsche) 105, 129; Bildung ders. in der Hitze (Berthelot) 105, 305.
 Kolb, J., Untersuchung des Chlorkalks, 104, 246.

- Kolbe, über künstliche Bildung von Harnstoff,
Korksubstanz, zur Kenntniss ders. (Siewert) **103**,
Korund, alkalische Reaction dess. (Kenngott)
 Kostytschef, P. u. Marggraf, chemische
 dem Apatitsandstein der russischen Kreidefor-
 versteinerten Schwämme, **105**, 63.
Kreatin, :: alkalischem übermangansanren Kali
 man) **104**, 369.
Kryolith, technische Verwendung dess. (Ellis) **103**,
Krystallform und chemische Constitution, Zusammen-
103, 385.
Kubaholz, fluorescirende Substanz aus dems. und
 lyse (Goppelsröder) **104**, 10.
 Kuhlberg, A. s. Beilstein.
Kupfer, Fällung dess. durch unterphosphorige Säure
 Fällung dess. und des Nickels durch kohlen-
103, 394; Methode zur Titirung dess. (Rüm-
 jodsaures (Rammelsberg) **104**, 439.
Kupferoxyd, arsensaures (Salkowski) **104**, 16.
Kupfervitriol und die schwefelsauren Salze der
 lichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) **103**, 11.
Kyrtolith, ein neues Mineral (Knowlton) **103**,

L.

- Landolt, H., Analyse der Rohrzucker und Syrrup
Lanthan, Atomgewicht dess. (Zschiesche) **104**,
Lauroxylylsäure (Fittig, Köbrich u. Zilke)
Laxmannit, ein neues Mineral (Nordenskjöld)
 Lea, C., neues Reagens für unterschweflige Säure
 glykose, **105**, 191.
Leber, Bildung des Zuckers in ders. (Eulenbur-
Ledererit = Gmelinit, Identität ders. (Marsh)
Legirungen von Thallium und Magnesium (Mell-
 dungen des Goldes mit Silber von Kongsberg)
Legumin (Ritthausen) **103**, 65 u. 193; aus Linsen
 193; aus Linsen (v. Doms.) **103**, 199; aus W-
 201; aus Sanbohnen (v. Doms.) **103**, 201;
 Doms.) **103**, 204; Gehalt dess. an Phosphor
 209; — und Proteinkörper der Lupinen und
 producte ders. beim Kochen mit Schwefelsäure
 Einfluss der Mineralsalze der Samen bei der Auflö-
103, 273.
 Lepage, Conservirung des Schwefelwasserstoff
 Lesimple, C., Benzolderivate, **103**, 364.

- Leuchs, G., Salz- und Jodgehalt des Gichtstaubs der Eisenhohöfen 104, 186; Werthbestimmung des Indigos, 105, 107.
- Leuchtgas* s. Steinkohlenleuchtgas.
- Leucit*, alkalische Reaction dess. (Kennigott) 103, 299.
- Leuteokobaltchlorid*, Einwirkung des Wassers auf dass. (Mills) 105, 345.
- Lieben, A. d., Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen, 104, 59; Synthese der Alkohole mittelst gechlorten Aethers, 105, 125.
- Lielegg, A., Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase, 103, 507.
- Limpriht, die Amine des Benzylalkohols, 104, 97.
- Limpriht u. Schwanert, Toluylalkohol und seine Abkömmlinge, 105, 52.
- Lindow, F. u. Otto, Xylolschweflige Säure und Benzolderivate, :: Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w., 105, 421.
- Lindström, G., Analysen von Spitzbergischen Gesteinen, Hyperit, Sphärosiderit, Ichthyosaurusreste, 105, 318.
- Linnemann, E., Ketone aus $C_nH_{2n+1}Br$, 103, 186; Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern, 104, 51.
- Lionet, A. s. Luynes, de.
- Lippmann u. Longuine, Synthese des Diäthyltoluen, 104, 224.
- Lithionit*, alkalische Reaction dess. (Kennigott) 103, 302.
- Löslichkeit* des Kieselfluorkaliums in Salzlösungen (Stolba) 103, 398.
- Löslichkeitsverhältnisse* isomorpher Salze und ihrer Gemische (v. Hauer) 103, 114.
- Loew, O., Kaliumeisencyanür und Chloressigäther, Einwirkung dieser auf einander, 105, 192.
- Löwe, J., Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure, 103, 461; Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung, 105, 32; Catechu und Catechugerbsäure, 105, 75.
- Longuine s. Lippmann.
- Luck, Gerbsäuren aus *Aspidium filix mas*, 103, 223.
- Ludwig, E., Vorkommen des Trimethylamin im Weine, 103, 46; s. Vry, de.
- Luft, über das Austrocknen ders. in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden und über das Maass des Luftwechsels in solchen Räumen (Bolley) 103, 496.
- Lupinen, gelbe und blaue, die Proteïnsubstanz daraus (Ritthausen) 103, 79; — und Mandeln, Zersetzungsproducte des Legumins und der Proteïnkörper aus dens. (v. Dems.) 103, 233.
- Luteolin (Hlasiwetz) 105, 372.
- Luynes, V. de, Verbindungen des Orcins, 105, 311.
- Luynes, V. de u. Lionet, die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins, 103, 447.

M.

- Maassanalyse*. Allgemeine Anwendung der voluminometrie (Gibbs) **103**, 392; Bestimmung des Jods im Harn und Flüssigkeiten (Struve) **105**, 424; Methode zur Titration (Rümpler) **105**, 193.
- Machromin* (Hlasiwetz) **105**, 372.
- Maclurin*, Fluorescenz und Verhalten dess. (Goppelsröder) (Hlasiwetz) **105**, 371.
- Magnesia*, schwefelsaure s. Kieserit; überjodsaure (R) **104**, 436.
- Magnesiaglimmer* (Biotot?), alkalische Reaction dess. **103**, 302 u. 303.
- Magnesiagruppe*, schwefelsaure Salze ders. und Kupferkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) **103**, 114.
- Magnesium* und Thallium, Legirungen ders. (Mellor)
- Malin, G., Filixgerbsäure, **103**, 221; Isodulcitsäure Kenntniss des Campfers, **105**, 396.
- Maly, R. L., Gallenfarbstoffe, **103**, 254 u. **104**, 28; Thiosinnamins, **104**, 409 u. **105**, 182.
- Malzauszug* und Blutkörperchen, :: dem in den Cerebralen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff **105**, 223.
- Mandeln*, bittere und süsse, die Proteinsubstanz daraus **103**, 78; — und Lupinen, Zersetzungsproducte des Proteinkörpers aus dens. (v. Doms.) **103**, 233.
- Mangan*, Bestimmung dess. als Pyrophosphat (Gibbs) Verbindungen dess. (Eaton u. Fittig) **105**, 12.
- Mangansuperoxyd*, :: Harnsäure in der Wärme (Whitman)
- Manganverbindungen* (Nicklès) **105**, 9.
- Margarit*, alkalische Reaction dess. (Kengott) **103**, 10.
- Marggraf, O. s. Kostytschef.
- Marignac, metallisches Niobium und Tantal, **104**, 43; Salze des Antimon- und Arsenfluorids, **105**, 355.
- Marsh, O. C., Identität des Gmelinit und Ledererit, **103**, 10.
- Matthiessen u. Foster, chemische Constitution seiner Zersetzungsproducte, **105**, 277.
- Meconin*, Einwirkung von Chlor- und Jodwasserstoff (Matthiessen u. Foster) **105**, 278.
- Mellor, S., Thallium- und Magnesium-Legirungen, **103**, 10.
- Melonit* und Allait, Analysen ders. (Genth) **105**, 240.
- Melopsit* (Goppelsröder) **105**, 126.
- Menaphtoxyamid* (Hofmann) **104**, 73.
- Menaphtoxychlorid* (v. Doms.) **104**, 73.
- Menaphtoxybnaphthylamid* (v. Doms.) **104**, 73.
- Menaphtoxyphenylamid* (v. Doms.) **104**, 73.

- Menaphloxylsäure*, über dies. und deren Verbindungen (Hofmann) 104, 65; Aethyläther ders. (v. Doms.) 104, 74; Anhydrid ders. (v. Doms.) 104, 74.
- Menaphthylamin* (v. Doms.) 104, 487.
- Mercuriatin*, ein neues Alkaloid (Reichardt) 104, 301; Salze dess. (v. Doms.) 104, 304.
- Mercurialinchlorid* (v. Doms.) 104, 307.
- Metalle*, Verschlucken von Gasen durch dies. (Graham) 105, 293.
- Metapectinsäure*, vorläufige Notiz über dies. aus Zuckerrüben (Scheibler) 103, 458.
- Meteoriten* von Mexiko, Analyse dess. (Smith) 105, 8.
- Meteorit* von Pultusk, Analyse dess. (Werther) 105, 1; (Wawnikiewicz) 105, 5.
- Meteoriten* (Daubrée) 105, 6.
- Methenyldiphenyldiamin* (Hofmann) 103, 261.
- Methyläthylharnstoff*, geschwefelter (v. Doms.) 104, 80.
- Methyläthylsulfo-carbamid* oder geschwefelter Methyläthylharnstoff (v. Doms.) 104, 80.
- Methylaldehyd*, zur Kenntniss dess. (v. Doms.) 103, 246.
- Methyläthyl*, Synthese dess. (Wurtz) 104, 244.
- Methylnormeconin* (Matthiessen u. Foster) 105, 278.
- Methylnornarcotin* (v. Doms.) 105, 280.
- Methylnoropiansäure* (v. Doms.) 105, 277.
- Methyloxyd*, salpetersaures, :: Amyloxyd-Natron (Chapman u. Smith) 104, 352.
- Methyloxyd-Natron*, :: salpetrigsaurem Amyläther (v. Doms.) 104, 349; :: salpetersaurem Amyläther (v. Doms.) 104, 350.
- Methylsalicylhydrür*, :: wasserfreier Essigsäure (Perkin) 104, 254.
- Methylsenföhl* (Hofmann) 104, 81 u. 105, 261.
- Methylstrychninjodür*, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
- Methylintergallussäure* (Matthiessen u. Foster) 105, 278.
- Mills, E., Kobaltamine, 105, 344.
- Mimotanniretin* und *Mimotannihydroretin* (Löwe) 105, 94.
- Mineralanalysen*, neues Verfahren bei dens. (Clarke) 105, 246; Achtaragdit und Garantit (Hermann) 104, 179; Aeschynit (v. Doms.) 105, 321; Allait (Genth) 105, 249; Almandin aus Nord-Columbien (v. Kobell) 105, 197; Attakolith (Blomstrand) 105, 339; Augolith (v. Doms.) 105, 339; Berlinit (v. Doms.) 105, 338; Bernhardtit (Genth) 105, 252; Boulangerit (v. Doms.) 105, 253; Brochantit (v. Doms.) 105, 253; Calaverit (v. Doms.) 105, 250; Chathamit (v. Kobell) 104, 315; Chromeisensteine (Clouet) 105, 255; Zusammensetzung der Columbite (Hermann) 103, 127; Cornwallit (Church) 105, 191; Cosalit (Genth) 105, 251; Enargit, Jamesonit und Tetrahydrit (Burton) 105, 58; Epiphanit, Eisennickel-sulfuret und Gersdorffit (Amoibit, Nickelarsenglanz) (Igelström)

- 104, 463; Gold vom Clogau-Quarzgang No. 2 in Wal vom Mawddach-Fluss bei Gwynfynydd und Polytelit (Forbes) 104, 61; Hessit (Genth) 105, 248; Ichthyosaurusreste (v. Doms.) 105, 318; Laxmannit (Nordenskjöld) 105, 339; Ledererit = Gmelinit (Marsh) 105, 56; Melonit (Genth) 105, 126; Montanit (Genth) 105, 341; Nullabergart (Ek) 104, 58; Petzit (Genth) 105, 248; Schwämme aus dem Apatitsandstein der russischen (Kostytschew u. Marggraf) 105, 63; gediegen Silber (Hiortdahl) 105, 256; Spessartin, krystallisirt in der Gegend von Hildesheim und eine dichte Varietät von Pfitzsch (v. Koblenz) 105, 318; Sphärosiderit (Lindström) 105, 340; Sylvin von Krim (Mak) 103, 250; Tantalit von Kimito (Hermann) 103, 250; Tetradymit (Genth) 105, 250; Thomsonit von der Seisser Alpen (v. Doms.) 105, 253; Thomsonit von der Seisser Alpen (v. Doms.) 103, 305; Trolleit (Blomstrand) 105, 338; Tschermakit (Genth) 105, 332; Turgit, die natürlichen Eisenoxyde (Genth) 105, 383; Westanit (Blomstrand) 105, 337; Willemmit (Maxter) 105, 317; Willemmit 105, 128.
- Minerale, alkalische Reaction einiger* — (Kerngott) 105, 128.
- Mineralien*, neue; Kyrtilith (Knowlton) 103, 445; Kyrtilith (How) 104, 445; Tridymit (vom Rath) 104, 460; Sphärosiderit 105, 319; Laxmannit (Nordenskjöld) 105, 333; neue Mineralien, Berlinit, Trolleit, Augelith, Attakolith, Westanit (Blomstrand) 105, 337.
- Mineralwässer*, Analysen ders. Mineralquelle zu Niederrhein (v. Doms.) 103, 321; Mineralquelle zu Fachingen (v. Doms.) 103, 446; Mineralwasser von Harrogate (Muspratt) 103, 446; zu Oberdorf im Algäu (Buchner) 104, 360; Kohlensäure-Biloves bei Nachod in Böhmen (Müller) 104, 508; Gypsalz auf dem Gute Dürenberg bei Langenbrück (Goppelsröder) 105, 317.
- Maxter, W. G., Willemmit und Tephroit, 105, 317.
- Molybdänsäure* Salze und Fluoxymolybdate (Delaforest) 105, 423; (Ullik) 105, 433.
- Monamine*, über die aus den Aldehyden sich bildenden 105, 194.
- Monobromgallussäure* (Grimaux) 104, 227.
- Monobromoxybenzylbisulfür* (Otto u. v. Gruber) 104, 227.
- Monobromoxyphenylbisulfür* (Otto) 105, 50.
- Monobromphenylpropionsäure* (Glaser) 103, 185.
- Monobromzimmersäure*, α und β (v. Doms.) 103, 183 u. 184.
- Monobutyrylphloroglucin* (Grabowski) 103, 227.

- Monochlorbioxychinonsulfosäure* (Gräbe) 105, 30.
Monochlortoluol (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 296.
Mononitrochlorbenzol, ein Isomer dess. (Lesimple) 103, 365.
Mononitrotetrachlorbenzol (v. Dems.) 103, 375.
Montanit, Analyse dess. (Genth) 105, 251.
Morin, Fluorescenz dess. (Goppelsröder) 104, 12.
Morphin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369; :: Zink-, Zinn-, Quecksilber- und Platinsalzen (Skey) 105, 420.
Müller, A., dialytische Lösung von Casein-Amylum, 103, 49; Chromometrie der Oberflächenfarben, 104, 1.
Müller, G., Analyse des Kohlensäuerlings zu Biloves bei Nachod in Böhmen, 104, 508.
Mulder, E., Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze, 103, 178.
Muscovit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 302.
Musculus Hydrate der Zinnsäure, 104, 229.
Muspratt, S., Analyse eines Mineralwassers von Harrogate, 103, 446.

N.

- Nasumit*, Westanit, Kirrolith, Svanbergit, Attakolith, Augelith, Berlinit Trolleit, Analysen ders. (Blomstrand) 105, 337.
Naphtalidin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
Naphtalinhydrür (Berthelot) 105, 16.
Narcotin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369; Wirkung von Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf dass. (Matthiessen u. Foster) 105, 279; :: Quecksilber (Skey) 105, 420; — und seine Zersetzungsproducte, chemische Constitution ders. (Matthiessen u. Foster) 105, 277.
Natriumantimonfluorid (Marignac) 105, 356.
Natrium-Mangancyanid und *Mangancyanür* (Eaton u. Fittig) 105, 14.
Natrolith, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 290.
Natron, arsensaures (Salkowski) 104, 129.
Nephelin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 300.
Neuhof, E., einige Derivate des Parachlorbenzylalkohols, 105, 173.
Neurin, Synthese dess. (Wurtz) 105, 407; Identität des künstlichen und natürlichen (v. Dems.) 105, 409.
Nickel und Kobalt, über das Auffinden ders. in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz (v. Kobell) 104, 310.
Nicklès, J., Manganverbindungen, 105, 9.
Nicotin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369; :: Zinksalz, :: Zinn-Quecksilber (Skey) 105, 420; :: Eisenrhodanid und Platinsalz (v. Dems.) 105, 421.
Niederselters, chemische Untersuchung der Mineralquelle zu — (Fresenius) 103, 321.

Niobaluminium (Marignac) 104, 428.

Niobige Säure, Darstellung ders. und Zusammensetzung haltenen Kaliumniobfluorids und das Atomgewicht (Hermann) 103, 131 u. 145.

Niobium, Bestimmung des Atomgewichts dess. (v. L.) — und Tantal, metallisches (Marignac) 104, 426.

Nitrate, Umwandlung ders. in Nitrite durch Conferenzgebilde (Schönbein) 105, 208.

Nitrile, neue Reihe von Isomeren ders. (Hofmann) der Fettsäurereihe (Gautier) 105, 413.

Nitrobittermandelöl (Beilstein u. Kuhlberg) 104,

Nitrodichlorbenzol (Lesimple) 103, 368.

Nitrodracäthylchlorür (Grimaux) 103, 382.

Nitroglycerin, zur Kenntniss dess. (Tilberg) 105, 25.

Nitroglykose (Lea) 105, 191.

Nitrosulfotoluolamid (Otto u. v. Gruber) 104, 102.

Nitrosulfotoluolchlorür (v. Dena.) 104, 102.

Nitrothionessal (Fleischer) 104, 47.

Nitrotoluolschweflige Säure (Otto u. v. Gruber) 104,

Nordenskjöld, A. E., Laxmannit, ein neues Mineral

Nullabergart Schwedens (Ekman) 105, 300.

O.

Oblaten, gefärbte, Giftigkeit ders. (Goppelsröder)

Oelfarbenanstrich, Zinkblech zur Annahme eines fest zubereiten (Böttger) 103, 312.

Opiansäure, Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffe (Matthiessen u. Foster) 105, 277.

Oppenheim, A., Untersuchungen über Isomerie, 10

Orcin, die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate dess.

Lionet) 103, 447; Verbindungen dess. (de Luyn

Orthoklas, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 10

Oser, J., ein Alkaloid als Product der Alkoholgähru

Osteolith, Zusammensetzung dess. (Church) 104, 58.

Otto, R., Bichlorsulfobenzid, 104, 127; Wassensto

säure, 104, 502; Untersuchung der Fischgalle, 1

Benzol- und Toluol-Abkömmlige, 105, 49; s. a. Li

Otto, R. u. v. Gruber, Bestimmung des Schwefe

Substanzen, 104, 58; toluolschweflige Säure, 104,

Oxalsäure, Reduction ders. (Claus) 104, 500; Bil

Reduction der Kohlensäure (Drechsel) 105, 312.

Oxalylallylphenylcarbamid (Maly) 105, 183.

Oxalylphenylthiosinnamin (v. Dena.) 105, 182.

Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff = Oxalylthiosinn

104, 414.

- Oxalyllithiosinnamin*, Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf dass. (Maly) 104, 417; Einwirkung von Silbernitrat auf dass. (v. Dems.) 104, 418.
Oxallylolithiosinnamin (v. Dems.) 105, 183.
Oxanilsäure, zur Kenntniss ders. (Claus) 103, 54
Oxycamphin- oder *Hydrophoronylsäure* (Wheeler) 105, 47.
Oxycampher (v. Dems.) 105, 48 u. 310.
Oxyphenylbisulfür (Otto) 105, 49.
Ozon, Nachweis dess. in atmosphärischer Luft (Andrews) 104, 55;
Verhalten einiger organischer Materien (Malz, Casein, Leim etc.) zu
dems. (Schönbein) 105, 230.

P.

- Palladiumcyanür*, ammoniakalisches (Croft) 104, 64.
Palladium-Verbindungen (v. Dems.) 104, 64.
Palmer, W. J., Salpeterbildung im Nordwesten Ostindiens, 105, 297.
Pankreas, Einwirkung dess. auf Fette und Stärkemehl (Dobell) 104, 443.
Pankreatin (v. Dems.) 104, 445.
Papaverin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
Parabrombenzoesäure (Fittig u. König) 104, 49.
Para-Chloralphenolsäure (Neuhof) 105, 174; Amid ders. (v. Dems.) 105, 177.
Parachlor-Benzaldehyd (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 292.
Para-Chlorbenzoë-Aldehyd (v. Dems.) 105, 179.
Parachlorbenzoesäure (v. Dems.) 104, 293.
Para-Chlorbenzoë-Sulfaldehyd (v. Dems.) 105, 180.
Para-Chlorbenzyl, essigsaures (Neuhof) 105, 173.
Para-Chlorbenzylalkohol (Beilstein u. Kuhlberg) 105, 172; einige
Derivate dess. (Neuhof) 105, 173.
Para-Dichlorbenzoesäure (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 285.
Para-Dichlorbenzylalkohol (v. Dems.) 105, 178.
Para-Dinitrobenzylalkohol (v. Dems.) 105, 179.
Paraffin, einige neue Eigenschaften dess. und die Paraffinbäder
(Bolley) 103, 479.
Para-Nitrobenzyl, essigsaures (Beilstein u. Kuhlberg) 105, 169.
Para-Nitrobenzylalkohol (v. Dems.) 105, 169.
Pectinkörper, Notiz über dies. (Rochleder) 103, 242.
Pedler, A., isomere Valeriansäuren, 104, 362.
Pennin, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 291.
Perkin, W., Verhalten der wasserfreien Essigsäure zu einigen Hydrüren,
104, 454; Cumarin und dessen Homologen, 104, 371; zwei Benzyl-
salicylabkömmlinge, Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure,
104, 375.
Perkin u. Duppa, Constitution der Glyoxylsäure, 104, 406.

Q.

R.

R.

lsberg, Zusammensetzung der überjodsäuren Salze, 103, 104, 434.

agerbsäure (Grabowski) 103, 219.

iaroth (v. Dems.) 103, 220.

G. vom, eine neue krystallisirte Modification der Kieselsäure, 459.

ul, E., Polymere des Valerylen, 104, 242.

hardt, E., Mercurialin, 104, 301.

del, Fr., Hatchettsbraun und über das Trinatriumkaliumferro-
nitr, 104, 166.

bold, O., einige Gerbsäuren, 103, 217; Gerbsäure aus der
Tanninwurzelrinde, 103, 229; Bestandtheile der Tormentillwurzel, 389.

bolds, Spectralreactionen einiger Farbstofflösungen, 105, 358.

Stein) 105, 99.

(v. Dems.) 105, 102.

ferment (v. Dems.) 105, 102.

ingerbstoff (v. Dems.) 105, 101.

hingummi (v. Dems.) 105, 102.

hemus-Beeren, Farbstoffe ders. (v. Dems.) 105, 97.

odium (Bunsen) 105, 350.

ichters, E., Feuerbeständigkeit der Thone, 104, 191.

itthausen, H., Pflanzencasein oder Legumin, 103, 65, 193 u. 273;
Legumin aus verschiedenen Hülsenfrüchten, 103, 193; Gehalt des
Legamins an Phosphorsäure, 103, 209; Zersetzungsproducte des
Legamins und des Proteinkörpers aus Lupinen und Mandeln beim

- Kochen mit Schwefelsäure, **103**, 233; Glutansäureproduct der Glutaminsäure durch salpetrige Säure
 Rochleder, Fr., Notiz über die Pectinkörper, theile der Blätter der Roskastanie, **104**, 385; Aletin, **104**, 388; Kapseln der Roskastanienfrüchte, phloridzin, **104**, 397; Abietin, eine Zuckerart aus *Abies pectinata*, **105**, 63; Nadeln der *Abies pectinata*
 Rodwell, G. F., Ammoniak :: Bleisulfat, **103**, 50
 Roheisen, Bestimmung des Schwefels in dems. (Ginsel)
 Rohrzucker, Bestimmung der Salze in dems. (Landolt) :: Wasser und verschiedenen neutralen Salzlösungen, **104**, 449; — und Syrupe, Analyse ders. (Landolt) **104**, 449
 Romilly, de, Bildung von Cyan, **103**, 382.
 Root, E. W., Analyse des Wilsonits, **105**, 128.
 Rosanilin, essigsaures, :: alkalischem übermanganhaltigen u. Chapman) **104**, 369.
 Roscoe, H., Vanadin, **104**, 429.
 Rosekobaltchlorid oder α -Pentammoniumchlorid (Meyer)
 Rosolsäure, Versuche mit käuflicher —, dem sogenannten (Adriani) **105**, 313.
 Roskastanienfrüchte, Kapseln ders. (Rochleder)
 Roskastanie, einige Bestandtheile der Blätter ders.
 Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie Mainz (Fresenius) **103**, 86; Spectralreactionen Auszugs dess. (Reynolds) **105**, 360.
 Rubidium, Cäsium, Kalium und Thallium, Beiträge (Werther) **104**, 178.
 Rümpler, A., Methode zur Titirung des Kupfers
 Ruff, s. Geibel.
 Rutil, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 3

S.

- Saccharimeter, Verwendung des von Soleil, Vertheilung
 Bestimmung des Rohrzuckers und Invertzuckers
 Salicylhydrat, :: wasserfreier Essigsäure (Perkin)
 Salkowski, H., neue Bestimmungsmethode des Varsensaure Salze, **104**, 129.
 Salpeterbildung im Nordwesten Ostindiens (Palmer)
 Salpetersäure, Bestimmung ders. in Trinkwässern **104**, 253; :: Pikraminsäure (Stenhouse) **104**, 256
 Säure, über den Vorschlag von J. Fuchs bezüglich ders. in natürlichen Gewässern (Bolley) **103**, 48
 Salzlösungen, übersättigte, Ursache der Erstarrung ders. **104**, 449.

- Sauerstoff, ~~thätiger~~, Vorkommen dess. in organischen Materien (Schübein) 105, 198.
- Sauerstoffgas, leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen (Böttger) 105, 316.
- Saunders, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 294.
- Scheidt, C., vorläufige Notiz über die Metapectinsäure aus Zuckerriben 103, 458.
- Schellach, :: Rhodanquecksilber (Böttger) 103, 314.
- Schellach, L., schweflige saure Alkali-Uranoxydverb., 104, 56.
- Schenck, a. Wanklyn.
- Schiff, H., aus den Aldehyden sich bildende Monamine, 105, 184.
- Schneider, R., Cyansilber :: Schwefelchlorür, 104, 83.
- Schübein, C. F., Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien, 105, 198; Umwandlung der Nitate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde, 105, 208; einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen, 105, 214; empfindlichstes Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd, 105, 218; Malzauszug und Blutkörpchen, :: dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff, 105, 223; Aldehyde, :: gewöhnlichem Sauerstoff, 105, 226; einige organische Materien, :: Ozon, 105, 230; Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers, 105, 232; eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure, 105, 240; einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd, 105, 241.
- Schorlemmer, C., Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n+2} , 104, 43; der Reihe C_nH_{2n+2} , 105, 280; Caproylalkohol aus Ricinusöl, 105, 186.
- Schunck, E., krystallisirte Fettsäure und oxalursäures Ammoniak im Urin, 103, 60.
- Schwämme, versteinerte, chemische Zusammensetzung ders. aus dem Apatitstein der russischen Kreideformation (Kostytschew u. Marggraf) 105, 63.
- Schwanert s. Limpricht.
- Schwarzenbach, Verhältniss des Albumins zum Casein, 103, 57.
- Schwefel, Bestimmung dess. in organischen Substanzen (Otto u. v. Gruber) 104, 58; Bestimmung dess. im Roheisen (Gintl) 105, 114.
- Schwefelarsen, Bildung dess. in der Leiche eines mit arseniger Säure Vergifteten (Buchner) 104, 366.
- Schwefelchlorür, :: Cyansilber (Schneider) 104, 83.
- Schwefelcyanäthyl, :: Wasserstoff in *conditione nascendi* (Hofmann) 105, 268; :: Wasser und Chlorwasserstoffsäure (v. Dems.) 105, 272; :: Schwefelsäure (v. Dems.) 105, 274.
- Schwefelcyanwasserstoffäther, die dem Senföl entsprechenden Isomeren ders. (v. Dems.) 105, 257; Isomeren in der Reihe ders. (v. Dems.) 104, 75.
- Schwefelcyanwasserstoffsäure, :: Wasserstoff in *conditione nascendi* (v. Dems.) 105, 271.

- Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether*, Isomerien in der (Hofmann) 104, 75.
- Schwefelquelle* zu Oberdorf im Algäu, chemische Untersuchung ders. (Buchner) 104, 360.
- Schwefelwasserstoffgas*, sehr auffallendes Verhalten versch. zu dems. (Böttger) 103, 308; Conservirung des 103, 320.
- Seide*, der Sitz der hygroskopischen Eigenschaft ders. (Böttger) 471; Beschwerung ders. (Goppelsröder) 105, 117.
- Seifenwurzelrinde* s. Guillauminrinde.
- Senföl* der Aethylreihe (Hofmann) 104, 75.
- Serpentin*, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 291.
- Siewert, M., zur Kenntniss der Korksubstanz, 104, 118; der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung 104, 328.
- Silber*, gediegenes, von Kongsberg, Analyse dess. (Eichler) 105, 256.
- Silbersuperoxyd*, Bildung dess. (Wöhler) 105, 477.
- Silicium*, Verbindungen dess. (Gauthier) 104, 60.
- Silicoborocalcit* (How) 104, 445.
- Simpson, M., Bernsteinsäure und Aethylenchlorid, 103, 187; Aethylidenchlorür, 104, 236 u. 504; neue Derivate des Aethylidenchlorürs, 104, 236 u. 504; Umwandlung des Chlorjodäthylens in Glykol, 105, 187.
- Simpson, M. u. Gantier, Cyanwasserstoff-Aldehyd, 105, 187.
- Skey, W., Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Quecksilbers, Zinns und Molybdäns bei Anwesenheit von Cyaniden, 105, 419.
- Silva, D., Diamyl- und Triamylamin, 103, 255.
- Smaragd*, alkalische Reaction dess. (Kengott) 103, 291.
- Smith, L., neues Meteorstein von Mexiko, 105, 8; s. a. O.
- Spectralreactionen* einiger Flüssigkeiten (Reynolds) 105, 307; lenstoffhaltiger Gase (Liellegg) 103, 507.
- Spectrum* der Bessemer-Flamme (Watts) 104, 420.
- Spessartin* von Aschaffenburg und einer dichten Varietät (v. Kobell) 105, 195.
- Sphärosiderit*, Ichthyosaurusreste und Hyperit, Analysen ders. (Ström) 105, 318.
- Städeler, G., Phenylschwefelsäure, 103, 97; Notiz über Aethylidenchlorür, 103, 105; Darstellung des übermangansauren Kalis, 103, 105.
- Stärkemehl* und Casein, dialytische Lösung ders. (Müller) 103, 105.
- Stärkemehlkörner*, Bestandtheile und Zerlegung ders. (Jesse) 103, 105.
- Stein, W., Bereitung des Ultramarinpapiers und Verhalten gegen Ultramarin und unterschwefligsaures Natron, 103, 105, 97.
- Steinkohlenleuchtgas*, Ammoniakgehalt dess. (Gunning) 105, 97.

- Steinkohlentheer*, Kohlenwasserstoffe aus dems. (Berthelot) 105, 15.
Steinsalz, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 350.
Stenberg, S., Anwendung der Flechten zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist, 104, 441.
Stenhouse, Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure, 104, 256; Zersetzungsproducte des Chloranilins, 104, 378.
Stickstoff und Phosphorsäure, Bestimmung ders. in Düngemitteln (Baudrimont) 103, 256.
Stolba, F., Studien über das Kieselfluorkalium, 103, 396; Schwefel :: schwefelsaurem Eisenoxydul, 104, 467.
Strecker, A., Glykokoll aus Harnsäure, 104, 506.
Strontian, arsensaure (Salkowski) 104, 148; überjodsaure (Rammelsberg) 104, 435.
Struve, H., quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn, 105, 424.
Strychnin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369; :: Zink- und Quecksilbersalz (Skey) 105, 420; :: Platinrhodanid (v. Dems.) 105, 421.
Styrolen (Berthelot) 105, 15.
Sulfobenzolamid, :: Kalihydrat (Lindow u. Otto) 105, 423.
Sulfobenzolchlorür (Otto) 105, 50.
Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze (Mulder) 103, 178.
Sulfocarbaminsaures Aceton und Ammon (v. Dems.) 103, 179.
Sulfocarbonylallyloxamid (Maly) 104, 420.
Sulfochlorbenzobromür (Otto) 105, 51.
Sulfochlorbenzolsäure (v. Dems.) 105, 51.
Sulfodichlorbenzolsäure (Lesimple) 103, 371; Salze ders. (v. Dems.) 103, 372.
Sumach, entsteht aus der Gerbsäure dess. Gallussäure und Pyrogallussäure oder nicht? (Bolley) 103, 485.
Superoxyde verschiedener Metalle, elektrolytische Bildung ders. (Wöhler) 105, 477.
Sussexit, ein neues Mineral (Brush) 105, 319.
Svanbergit, Kirrolith, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleith, Westanit und Näsomit, Analyse ders. (Blomstrand) 105, 337.
Synpoorit (Hiortdahl) 103, 319.
Sgwin von Kalusz in Galizien (Tschermak) 103, 250.
Syrup und Rohrzucker, Analysen ders. (Landolt) 103, 1.

T.

- Talk* von Natic Island in Nordamerika, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 291.
Tannaspidsäure und Pteritannsäure (Luok) 103, 223.
Tantal und Niobium (Marignac) 104, 426.
Tantalit von Kimito, Zusammensetzung dess. (Hermann) 103, 424.

- Tantalite*, Untersuchungen über dies. (Hermann) 1
Tephroit und *Willemit*, Analysen ders. (Mixer) 1
Terpenharze (Hlasiwetz) 105, 380.
Terpentinöl, Zersetzung ders. in der Glühhitze (Hlasiwetz) 103, 316; — und *Campher*, :: unterchlorigsaurehydrat (Hlasiwetz) 105, 46; — :: *Unterchlorigsaurehydrat* (Hlasiwetz) 103, 376.
Tetrachloramin (Lesimple) 103, 376.
Tetrachlorhydrochinonbiäthylather (Gräbe) 105, 2
Tetrachlortetraoxychinhydron (v. Doms.) 105, 2
Tetradymit, *Bernhardtit*, *Cosalit*, Analysen ders. (Hlasiwetz) 103, 316.
Tetrahedrit, *Enargit* und *Jamesonit*, Analysen ders. (Hlasiwetz) 103, 316.
—, *Boulangit* und *Brochantit*, Analysen ders. (Hlasiwetz) 103, 316.
Tetraoxybenzolbisulfosäure (Gräbe) 105, 29.
Tetraphosphorsäureamide (Gladstone) 105, 2
Thallium, zur Kenntniss dess. (Gunning) 103, 3
—, *Legirungen* ders. (Mellor) 103, 3
Rubidium, Beiträge zur Isomerie ders. (Wöhler) 103, 3
Thalliumchlorür-Eisenchlorid (Wöhler) 103, 3
Thiochronsäure (Gräbe) 105, 28.
Thionessal (Fleischer) 104, 46.
Thiosinnamin, einige neue Derivate dess. (Hlasiwetz) 103, 316.
Thiosinnaminäthyl, :: verdünnter Schwefelwasserstoff (Hlasiwetz) 104, 411.
Thiosinnaminjodäthyl (v. Doms.) 104, 412.
Thiosinnaminjodamyl (v. Doms.) 104, 412.
Thiosinnaminjodchlorür (v. Doms.) 104, 412.
Thiosinnaminjodcyanür-Cyansilber (v. Doms.) 104, 412.
Thiosinnaminjodür (v. Doms.) 104, 409.
Thomsonit, alkalische Reaction dess. (Klein) 103, 305.
Seisser Alpe (Haushofer) 103, 305.
Thone, Feuerbeständigkeit ders. (Richter) 103, 305.
Thonerde und *Eisenoxyd*, absorbiren (Hlasiwetz) 103, 316.
Kali, *Ammoniak* u. dergl. (Warin) 103, 316.
Thudichum, J. L. W., chemische Farbstoffe, das *Bilirubin* und *Cholesterin* (Hlasiwetz) 103, 316.
Tilberg, F., zur Kenntniss des *Nitrogens* (Hlasiwetz) 103, 316.
Titiranalyse s. *Maassanalyse*.
Tolan (Limpricht u. Schwaner) 103, 316.
Toluidin, :: *alkalischem übermangan* (Hlasiwetz) 103, 316.
Toluol, *Bromsubstitute* dess. (Fischer) 103, 316.
kümmelinge (Otto) 105, 49.
Toluolschweflige Säure (Otto u. Schwaner) 103, 316.
Toluylen (Limpricht u. Schwaner) 103, 316.
gebromtes (v. Doms.) 105, 51.
105, 55.

- Toluylendäther* (Limpricht u. Schwanert) 105, 55.
Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge (v. Dens.) 105, 52.
Tolylsenfö (Hofmann) 105, 262.
Torf, Zusammensetzung des gepressten (Goppelsröder) 105, 120.
Tormentillgerbstoff (Rembold) 105, 391.
Tormentillroth (v. Dens.) 105, 390.
Tormentillwurzel, Bestandtheile ders. (v. Dens.) 105, 389.
Traubenzucker und Weingeist, Darstellung ders. aus Flechten (Stenberg) 104, 441.
Triamidophenol (Heintzel) 104, 354.
Triamylamin und Diamylamin (Silva) 103, 255.
Tribenzylamin (Limpricht) 104, 98.
Trichlorchinon (Gräbe) 105, 25; —, Trichlorbromchinon und Trichlorbromhydrochinon (Stenhouse) 104, 380.
Trichlordracylsäure (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 291.
Trichlorhydrochinon (Gräbe) 105, 25.
Trichlorhydrochinonsulfosäure (v. Dens.) 105, 30.
Tri- und Dichlortoluole, isomere (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 283.
Trimethylamin, Vorkommen dess. im Weine (Ludwig) 103, 46.
Trinatriumkaliumferrocyanür und Hatchettsbraun (Reindel) 103, 166.
Tridymit, neues Mineral (vom Rath) 104, 460.
Trinkwasser, Bestimmung organischer Substanzen in dens. (Bellamy) 105, 127; Bestimmung der Salpetersäure in dens. (Chapman) 104, 253; Analyse ders. (Frankland u. Armstrong) 104, 321; Bemerkungen gegen Frankland und Armstrong's Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in dens. (Wanklyn, Chapman u. Smith) 104, 326.
Tschermakit, Berlinit, Angellith, Attakolith, Kirrolith, Svanbergit, Westanit, Analysen ders. (Blomstrand) 105, 337.
Tschermak, G., Sylvin von Kalusz, 103, 250.
Tschermakinit von der Küste Coromandel (Hermann) 105, 332.
Tschermakinit (Rodman) 103, 383.
Tschermakinit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 300.
Tschermakinit, Reagens für Kobaltsalze, 104, 57.

U.

- Ueberjodsaure Salze*, Zusammensetzung ders. (Rammelsberg) 103, 104, 434.
Ueberjodsaures Kali, Darstellung dess. (Städeler) 103, 107;
Ueberjodsaures Ammoniak und Acetamid (Wanklyn u. Gamgee) 104, 315; alkalisches — —, :: stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
Ullmann'sche, einige Verbindungen der Wolframsäure, 103, 147; Salze der Molybdänsäure, 105, 433; Barytcelestin, 104, 190.

- Ultramarin*, :: Alaun und unterschwefligsaurem
des Ultramarinpapiers (Stein) **103**, 172.
Ultramarinpapier, Bereitung dess. und über Alaun
unterschwefligsaurem Natron (v. Dems.) **103**,
Unterschwefligsaure Salze, neues Reagens für die
Uranoxyd-Alkaliverb., schwefligsaure (Scheller)
Uranoxyddoppelsalze (v. Dems.) **104**, 56.
Urin, eine krystallisirte Fettsäure und oxalursäure
(Schunck) **103**, 60; s. a. Harn.
Uromelan, Verbindungen dess. mit Baryum, Blei
Zink (Thudichum) **104**, 265.
Uromelanin, Ursprung, physiologische und pathologische
dess. (v. Dems.) **104**, 278; ein Zersetzungsprodukt
Dems.) **104**, 257; gechlortes — (v. Dems.) **104**

V.

- Vanadinsäure* (Roscoe) **104**, 432.
Valeriansäure-Cumarin (Perkin) **104**, 373.
Valeriansäuren, isomere (Pedler) **104**, 382.
Valerylen, die Polymeren dess. (Reboul) **104**, 2
Vanadin (Roscoe) **104**, 429.
Vanadinbioxyd (v. Dems.) **104**, 432.
Vanadinoxymonochlorid (v. Dems.) **104**, 433.
Vanadinoxyltrichlorid (v. Dems.) **104**, 432.
Vanadinsesquioxid (v. Dems.) **104**, 432.
Vanadinstickstoff (v. Dems.) **104**, 433.
Vanadyl (v. Dems.) **104**, 431.
Vanadylbichlorid (v. Dems.) **104**, 433.
Veratrin, :: Zink-, Zinn-, Quecksilber- und M
105, 420; :: Eisensalz (v. Dems.) **105**, 421.
Verbrennung, langsame, Erzeugnisse ders. bei
105, 232.
Vergoldung des Glases, vereinfachtes Verfahren
Verplatiniren des Kupfers, Messings, Neusilber
103, 311.
Verson, E. s. Bauer, A.
Vesuvian, alkalische Reaction dess. (Kenngott)
Viridinsäure, neue Bildungsweise ders. (Cech) **10**
Voluminometrische Methoden s. Maassanalyse.
Vry, J. E. de u. Ludwig, die vorläufigen Resu
Untersuchung des Milchsaftes der *Autiaris toxicaria*

W.

- Warmeffect* des Rothholzes verglichen mit dem des lufttrockenen Buchenholzes (Fresenius) 103, 89.
- Wasser* s. Mineralwässer und Trinkwässer.
- Wallace, V., über die bei der Zuckerraffinirung angewendete Knochenkohle, 105, 314.
- Wanklyn, Bestimmung stickstoffhaltiger Materien im Brunnenwasser, 103, 58.
- Wanklyn u. Chapman, alkalisches übermangansaures Kali, : : stickstoffhaltigen organischen Substanzen, 104, 369.
- Wanklyn, Chapman u. Smith, Bemerkungen gegen die Frankland u. Armstrong'sche Analyse der Trinkwässer, 104, 326.
- Wanklyn u. Gangee, Einwirkung des übermangansäuren Kalls auf Harnstoff, Ammoniak und Acetamid, 104, 318.
- Wanklyn u. Schenk, Synthese der Capronsäure, 104, 320.
- Warrington, R. jun., absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der Thonerde in Bodenarten, 104, 316.
- Wasser, Spectrum der Bessemer-Flamme, 104, 420.
- Wasserstoff, eine allgemeine Methode um organischen Verbindungen denselben zu entziehen und zuzuführen (Berthelot) 104, 103; — und Kohlenstoff, Verbrennung ders. unter hohem Druck (Frankland) 104, 189.
- Wasserstoffhypersulfid, Zusammensetzung dess. (Hofmann) 104, 250.
- Wasserstoffsuperoxyd, katalysirt durch Conferven und andere organische Gebilde (Schönbein) 105, 208; empfindlichstes Reagens auf Sauerstoff (v. Dems.) 105, 218; einige Angaben über dass. (v. Dems.) 105, 241.
- Wankiewicz, Analyse des Meteorits von Pultusk, 105, 5.
- Wassergeist und Traubenzucker, Darstellung ders. aus Flechten (Stenroos) 104, 441.
- Wasserglas, Silberfahlerz s. Polytelit.
- Weissgültigerz, Analyse des Meteorits von Pultusk, 105, 1.
- Werther, G., Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindungen, 103, 506.
- Weselsky, Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindungen, 103, 506.
- Westanit, Kirrolith, Svanbergit, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleit und Näsomit, Analyse ders. (Blomstrand) 105, 337.
- Wetherill, Ch., Versuche mit Itacolumit, 103, 377.
- Wheeler, H. C. G., Mangansuperoxyd, : : Harnsäure in der Wärme, 103, 383; unterchlorige Säure, : : Campher und Terpentinöl, 105, 46 u. 309.
- Whitney, Analyse dess. (Genth) 105, 248.
- Whitney und Tephroit, Analyse ders. (Mixer) 105, 317.
- Williams, J., zur Darstellung des Harnstoffs, 104, 255.
- Willsonit, Analyse dess. (Root) 105, 128.

- Wismuth*, neue Bestimmungsmethode dess. und einiger Salze (Salkowski) **104**, 129.
Wismuthoxyd, arsensaures (v. Dems.) **104**, 170.
 Wöhler, Fr., zur Kenntniss des Cers, **104**, 185; Bildn. superoxyd, **105**, 477.
Wolframsäure, einige Verbindungen ders. (Ullik) **103**, 14.
 Würtz, A., Synthese des Methyl-Allyls, **104**, 244; Synt. rins, **105**, 407; Identität des künstlichen und natürlichen **105**, 409.

X.

- Xanthin*, Löslichkeit dess. in verdünnter Salzsäure (Jones) **105**, 418.
Xanthorhamnin (Stein) **105**, 98.
Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate, :: Chlor, K. u. s. w. (Lindow u. Otto) **105**, 421.

Z.

- Ziegler, M., natürliche Anilinfarbstoffe, **103**, 63.
 Zilke, T. s. Fittig.
Zinmtsäure, Derivate ders. (Glaser) **103**, 182.
Zink, überjodsaures (Rammelsberg) **104**, 438.
Zinkäthyl, Einwirkung von Chloreyan auf dass. (Gal) **104**, 170.
Zinkblech zur Annahme eines festhaftenden Oelfarben bereiten (Büttger) **103**, 312.
Zinkoxyd, arsensaures (Salkowski) **104**, 162.
Zinnsalz, Verfälschung dess. (Bolley) **103**, 472.
Zinnsäure, Hydrate ders. (Musculus) **104**, 229.
Zoisit aus Tyrol und aus Polk County in Tennessee, s. Zoisit.
 tion dess. (Kenngott) **103**, 292.
 Zschiesche, H., Atomgewicht des Lanthans, **104**, 174.
Zucker, Bildung dess. in der Leber (Eulenburg) **103**, 170.
 zucker und Invertzucker.
Zuckerrüben, Notiz über die Metapectinsäure ders. (Salkowski) **104**, 458; Einfluss der Kalidüngung auf dies. (Clasen) **104**, 459.
 Zulkowsky, K., jodometrische Bestimmung der Chlorkalium

.

.

.

.

.

.

.



